

THÈSES

présentées

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

par

Yves BAHUREL

Ingénieur-Chimiste E. S. C. I. L.

Licencié ès-sciences physiques

Attaché de Recherches au C. N. R. S.

Première Thèse

RECHERCHES SUR LA PRÉPARATION D'ALCOOLS
PRIMAIRES α -ETHYLENIQUES α -METHYLES.
SYNTHÈSE D'UN ISOMÈRE DE L' α -SANTALOL.

Deuxième Thèse

PROPOSITIONS DONNÉES par la FACULTÉ

Soutenues le 15 Octobre 1964 devant la Commission d'Examen :

MM. J. COLONGE

Président

J. DREUX

G. DESCOTES

} Membres du Jury

THÈSES

présentées

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

par

Yves BAHUREL

Ingénieur-Chimiste E. S. C. I. L.

Licencié ès-sciences physiques

Attaché de Recherches au C. N. R. S.

Première Thèse

RECHERCHES SUR LA PRÉPARATION D'ALCOOLS
PRIMAIRES α -ETHYLENIQUES α -METHYLES.
SYNTHÈSE D'UN ISOMÈRE DE L' α -SANTALOL.

Deuxième Thèse

PROPOSITIONS DONNÉES par la FACULTÉ

Soutenues le 15 Octobre 1964 devant la Commission d'Examen :

MM. J. COLONGE

Président

J. DREUX

G. DESCOTES

} Membres du Jury

UNIVERSITE DE LYON - FACULTE DES SCIENCES.

Doyens honoraires.

MM. LONGCHAMBON, DOUIN, MOUSSA, GAUTHIER Henri.

Professeurs honoraires.

MM. LOCQUIN, de LARAMBERGUE, SOLLAUD, MENTZER, MOUSSA, JAFFARD, DOUIN, Henri EYRAUD, DEJARDIN, VIRET.

Doyen.

M. BRACONNIER Jean.

Assesseurs.

MM. MESNARD, BOIDIN.

Professeurs.

MM. LONGCHAMBON	Minéralogie
PRETTRE	Chimie Industrielle
COURTY	Chimie-physique
KUHNER	Botanique
MALECOT	Mécanique rationnelle et appliquée
PÂRIS	Chimie minérale
AUMERAS	Chimie
COLONGE	Chimie organique
JANIN	Physique générale
FLANDRIN	Géologie appliquée
BERNARD	Physique industrielle
DUFAY Jean	Astronomie
NIGON	Zoologie expérimentale
GAUTHIER Henri	Géologie générale
WAUTIER	Zoologie
CHOPIN	Chimie biologique
CUEILLERON	Chimie
BRACONNIER	Calcul différentiel et intégral
EYRAUD Charles	Chimie-physique appliquée
SARAZIN	Physique nucléaire
BOIDIN	Microbiologie et Mycologie
PERES	Physiologie
MESNARD	Electronique
GRANDMONTAGNE	Physique
BOUTILLIER	Minéralogie
LAFOUCRIERE	Physique nucléaire
DREUX	Chimie organique
TEICHNER	Chimie industrielle
PAVANS de CECCATTY	Zoologie.

MM. MERLIN	Chimie analytique
DUFAY Maurice	Physique de l'Atmosphère
FRAISSE	Mathématiques
LUBET	Physiologie
PHILBERT	Physique nucléaire
COHEN-ADAD	Chimie
DAVID Louis	Géologie générale
CHANEL	Psychophysiologie
MAURY	Méthodes mathématiques de la physique
DEPRAZ	Physique nucléaire
GAUTHIER Jean	Chimie

Professeurs sans chaire.

MM. GAUME	Physique
FERON	Mathématiques
LAFORGUE	Physique
LEGAY	Zoologie expérimentale S. P. C. N.
UZAN	Physique S. P. C. N.
CHENEVOY	Géologie appliquée
GINET	Zoologie
ASCH	Physique
MICHEL Pierre	Minéralogie
DUCET	Biologie végétale
Mle MAITROT	Physique
MM. GEVIN	Géologie générale
PONASSE	Mathématiques
d'INCAN	Physique
LEFEBVRE	Mathématiques
PERNET	Mathématiques
CHERY	Physique
BERGEON	Physique C. S. U.
Mle GAUTHERON	Chimie biologique.

Maîtres de Conférences.

Mme ERICSON	Physique générale
MM. MARTEL	Mécanique
MATHIEU	Mécanique des Fluides
ERBEIA	Physique
DESCOTES	Chimie organique
PICARD Philippe	Mathématiques
LEMOIGNE	Botanique
DEMARCO	Géologie générale

MM. MICHEL Georges	Biochimie
LEBRETON	Biologie végétale
DAVID Jean	Biologie animale
TOUSSET	Chimie propédeutique
FEUVRAIS	Physique Electricité
PICARD Claude	Mathématiques
SCHMITT	Physique M. P. C.

Maître de Conférences adjoint

M. PIERRON Chimie

Conseiller Administratif

M. BURNET

Secrétaire Principal honoraire

M. ROUX.





Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41554212_0004

A MON MAITRE
MONSIEUR LE PROFESSEUR J. COLONGE
DIRECTEUR
DE L'ECOLE SUPERIEURE DE CHIMIE INDUSTRIELLE DE LYON
TITULAIRE DE LA CHAIRE DE CHIMIE ORGANIQUE
A LA FACULTE DES SCIENCES DE LYON.

Hommage de profonde admiration et respectueuse gratitude.

A MONSIEUR G. DESCOTES
MAITRE DE CONFERENCES
A LA FACULTE DES SCIENCES DE LYON
CHEF DE LABORATOIRE ADJOINT
A L'ECOLE SUPERIEURE DE CHIMIE INDUSTRIELLE DE LYON.

En témoignage de ma bien vive reconnaissance.

A la mémoire de ma Mère .

A mon Père.

A tous Ceux qui me sont chers.

Le présent travail a été effectué de 1961 à 1964 au laboratoire de Chimie Organique de la Faculté des Sciences de LYON.

Avant de l'exposer, nous tenons à exprimer à notre Maître, Monsieur le Professeur J. COLONGE, notre profonde et respectueuse reconnaissance pour la bienveillante sollicitude avec laquelle il nous a constamment guidé dans nos recherches et fait bénéficier de sa haute compétence en chimie organique.

Qu'il nous soit permis d'adresser nos remerciements à Monsieur le Professeur J. DREUX et à Monsieur G. DESCOTES, Maître de Conférences à la Faculté des Sciences de Lyon, qui nous a sans cesse conseillé, pour l'honneur qu'ils nous ont fait en acceptant de faire partie de notre Jury.

Cette étude a pu être menée à bien grâce à l'appui matériel du CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE. Nous sommes heureux d'exprimer notre gratitude à son Directeur, Monsieur P. JACQUINOT.

Nous n'oublions pas ce que nous devons à Messieurs les Professeurs de l'Ecole Supérieure de Chimie Industrielle de Lyon dont l'enseignement et les conseils nous ont été si précieux.

Nous prions Monsieur le Professeur J. DREUX de croire à notre profonde reconnaissance pour nous avoir parrainé auprès du Centre National de la Recherche Scientifique.

Nous tenons à remercier le personnel du laboratoire de Microanalyse C.N.R.S. de la Chaire de Chimie Organique de la Faculté des Sciences de Lyon et particulièrement Monsieur R. SEMET pour sa collaboration amicale et dévouée.

Nous remercions également Madame Y. RANC pour son aide au cours de la rédaction de ce travail.

Puissent enfin tous nos camarades de laboratoire trouver ici l'expression de notre amicale sympathie.

INTRODUCTION.

Quelques alcools primaires sesquiterpéniques comme le lancéol, l' α -santalol et le β -santalol présentent des structures α -éthyléniques α -méthylées du type :



Hormis quelques préparations faites à partir de produits naturels, la synthèse totale de tels alcools n'a été que rarement réalisée. Les principales méthodes de préparation des alcools présentant la structure précédente sont les suivantes :

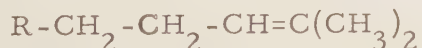
- réduction d'acides et d'aldéhydes α -éthyléniques
- saponification d'halogénures α -éthyléniques
- oxydation par l'anhydride sélénieux des hydrocarbures éthyléniques correspondants.

Dans le présent travail, nous avons tout d'abord, cherché une méthode convenable pour synthétiser de telles structures, puis, nous avons appliqué celle qui nous paraissait la plus intéressante à la préparation de l'isomère allylique de l' α -santalol.

Nous diviserons l'exposé de nos résultats en deux parties :

Dans la première, nous étudierons les différentes méthodes utilisées :

- a) oxydation par l'anhydride sélénieux d'hydrocarbures éthyléniques du type :

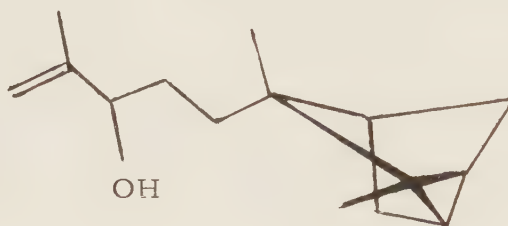


- b) condensation d'organomagnésiens mixtes sur le bromo-1 alcoxy-4 méthyl-3 butène-2 suivie de coupure de la fonction éther-oxyde.

- c) condensation d'organomagnésiens mixtes sur l'époxy-3,4 méthyl-3 butène-1.

- d) transposition allylpropénylique d'alcoylvinvylcarbinols obtenus à partir de la méthacroléine.

Dans la seconde partie, nous verrons la synthèse du (+)-(tri-cyclényl- π)-4 méthyl-2 butène-1 ol-3 :



isomère allylpropénylique de l' α -santalol.

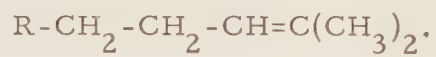
P R E M I E R E P A R T I E .

ETUDE DE QUELQUES METHODES DE PREPARATION
D'ALCOOLS α -ETHYLENIQUES PRIMAIRES α -METHYLES .



PREMIER CHAPITRE.

OXYDATION PAR L'ANHYDRIDE SELENIEUX
D'HYDROCARBURES ETHYLENIQUES DU TYPE :



CHAPITRE I .

OXYDATION PAR L'ANHYDRIDE SELENIEUX .

PARTIE THEORIQUE .

BIBLIOGRAPHIE -

L'anhydride sélénieux, dont le premier emploi en chimie organique remonte à 1930 (1) s'est révélé, depuis les travaux de RILEY (2), un agent particulièrement précieux, spécialement pour l'oxydation des groupements méthylène et méthyle activés par des liaisons multiples voisines. Il a déjà été beaucoup utilisé en chimie organique et de nombreuses monographies, dont la plus récente est celle de RABJOHN (3), lui sont consacrées.

GUILLEMONAT (4), après avoir étudié l'oxydation par l'anhydride sélénieux de nombreux hydrocarbures éthyléniques simples, puis COLONGE et REYMERMIER (5), parallèlement à DUFAY (6) , en étudiant l'oxydation d'alcools éthyléniques, ont montré que :

- la double liaison, malgré sa grande fragilité vis-à-vis des oxydants reste inaltérée.

- les groupes hydrocarbonés se classent par ordre de fragilité décroissante en :



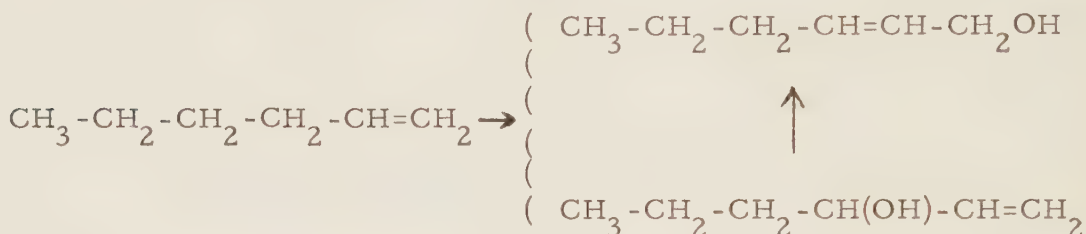
- l'oxydation porte sur le carbone situé en α du carbone éthylénique le plus substitué : ainsi, même dans le cas d'un hydrocarbure de la forme :



malgré la grande facilité d'oxydation du groupement méthylène, elle conduit à l'alcool :



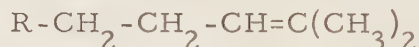
- Si la double liaison est terminale, l'alcool α -éthylénique secondaire, nouvellement créé, peut s'isomériser, par transposition allylpropénylique, en α -éthylénique primaire :



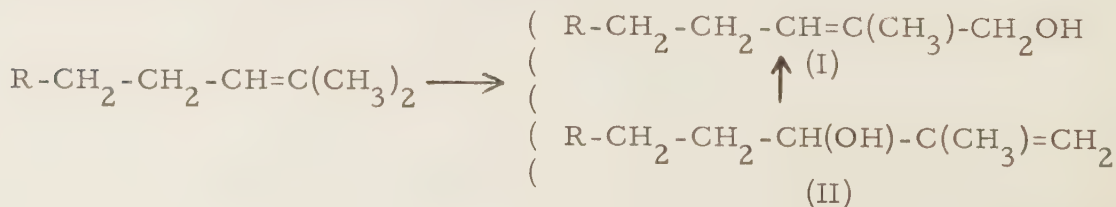
- Dans le cas de l'oxydation d'alcools éthyléniques (5) (6), la proportion de glycol résultant de la transposition, diminue quand la masse moléculaire augmente.

RESULTATS OBTENUS.

En utilisant la méthode de GUILLEMONAT (4), nous avons oxydé par l'anhydride sélénieux, différents hydrocarbures du type :



et avons isolé, à côté de l'alcool primaire α -éthylénique attendu, des quantités variables, suivant le radical R, d'alcool α -éthylénique secondaire, résultant de la transposition allylique :



L'acétate de l'alcool (II) ayant le temps de rétention le plus court, la chromatographie en phase gazeuse du produit brut d'oxydation nous a permis de mesurer, avec une bonne précision, les pourcentages d'isomères formés ; il semble bien que la quantité d'alcool primaire α -éthylénique décroisse quand la masse moléculaire augmente.

L'étude des structures a été surtout faite au moyen des spectres I. R. et parfois par résonance magnétique nucléaire.

Le tableau suivant donne les résultats obtenus :

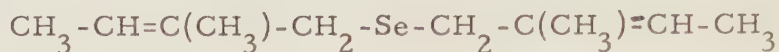
Hydrocarbure	Rdt %	Alcool primaire %	Alcool secondaire %
$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH=C(CH}_3)_2$	35	67	33
$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH=C(CH}_3)_2$	43	72	28
 $\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH=C(CH}_3)_2$	41	53	47
 $\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH=C(CH}_3)_2$	25	0	100

Notons que GUILLEMONAT (4) a oxydé le méthyl-2 pentène-2 par l'anhydride sélénieux mais qu'il mentionne, dans son travail, la présence d'un seul alcool, l' α -éthylénique primaire, qu'il obtient avec un rendement de 25 % de la théorie.

MECANISME -

Aucun mécanisme satisfaisant d'oxydation par SeO_2 n'a encore été proposé ; ceci s'explique par la difficulté d'isoler et d'analyser les complexes séléniés instables.

Cependant, GUILLEMONAT a isolé un sélénure répondant à la formule :



en oxydant le triméthyléthylène en solution benzénique et propose la suite réactionnelle suivante :

(R - est un radical renfermant une double liaison)



D'autres auteurs (5) (7) (8) ont admis la formation de complexes instables pour expliquer les phénomènes que nous avons observés pendant l'oxydation. On remarque, en effet, deux phases dans la distillation du produit brut :

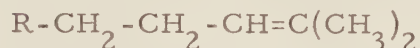
- un premier stade où les esters distillent sans difficulté
- un second stade, pendant la pyrolyse des résidus, avec précipitation de sélénium et libération du produit de départ et d'anhydride acétique.

Les complexes séléniés constituent des impuretés difficiles à éliminer, nécessitant des traitements de purification longs et répétés.

PARTIE EXPERIMENTALE.

Nous étudierons successivement :

I - la préparation des alcènes de type :



II - leur oxydation par l'anhydride sélénieux.

I - PREPARATION DES HYDROCARBURES ETHYLENIQUES.

a) Méthyl-2 pentène-2 - $CH_3-CH_2-CH=C(CH_3)_2$

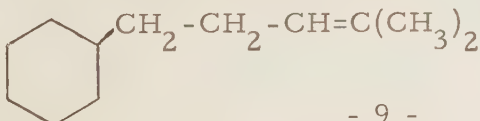
Préparé par condensation de l'acétone sur le chlorure de propylmagnésium et déshydratation de l'alcool tertiaire obtenu, par distillation lente sur iode, à la pression ordinaire.

b) Méthyl-2 hexène-2 - $CH_3-CH_2-CH_2-CH=C(CH_3)_2$.

Condensation de l'acétone sur le bromure de butylmagnésium et déshydratation de l'alcool tertiaire obtenu, par distillation sur iode, suivant la méthode de CALINGAERT (9).

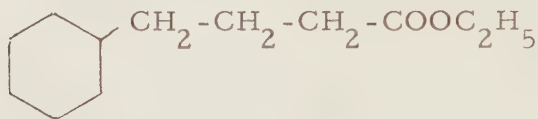
La chromatographie en phase gazeuse sur colonne Carbowax a montré que cet hydrocarbure ne contenait pas d'isomères.

c) Cyclohexyl-5 méthyl-2 pentène-2 -



Condensation de l'iodure de méthylmagnésium sur le cyclohexyl-4 butanoate d'éthyle.

1) Cyclohexyl-4 butanoate d'éthyle $C_{12}H_{22}O_2$.



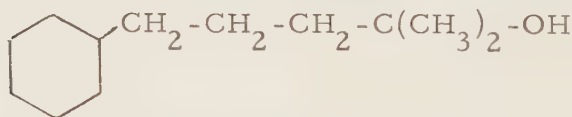
Le cyclohexyl-4 butanoïque (10) (11), obtenu par hydrogénation sous pression en présence de catalyseur Adams, du phényl-4 butanoïque (12) est estérifié par l'alcool éthylique avec un rendement de 95 %.

Liquide incolore, Eb₁₄ = 129-130° ; d₄²⁵ = 0,925 ; n_D²⁵ = 1,4477 ; R.M. Calc. 57,07 ; Obs. 57,37.

Analyse $C_{12}H_{22}O_2$: Calc. % : C 72,68 H 11,18
Tr. : 72,68 11,00.

BLOUT (13) donne pour ce composé : Eb_{0,6} = 86-87° ;
n_D³⁸ = 1,4482.

2) Cyclohexyl-5 méthyl-2 pentanol-2 $C_{12}H_{22}O$.



Réactifs - Cyclohexyl-4 butanoate d'éthyle : 127 g (0,64 mole)
Magnésium : 34 g (1,40 moles)
Iodure de méthyle : 200 g (1,40 moles)

Mode opératoire - A la solution étherée d'iodure de méthylmagnésium est ajouté, goutte à goutte, en refroidissant et en maintenant une agitation énergique, l'ester en solution dans son volume d'éther anhydre.

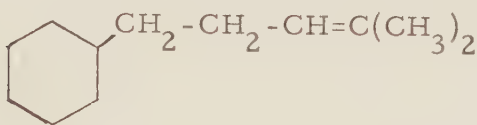
L'addition terminée, le mélange est chauffé à reflux pendant 2 heures puis est hydrolysé après une nuit de repos par le mélange glace et acide acétique. On sépare la couche organique et on extrait plusieurs fois la couche aqueuse par de l'éther.

Les parties organiques groupées, sont lavées par une solution de carbonate de sodium 10 % puis à l'eau jusqu'à neutralité et enfin séchées sur sulfate de sodium anhydre. On distille sous pression réduite.

Liquide incolore ; Rdt = 90 % ; $Eb_{15} = 131^{\circ}$; $d_4^{25} = 0,893$; $n_D^{25} = 1,4623$; R.M. Calc. 56,94 ; Obs. 56,75.

Analyse $C_{12}H_{22}O$: Calc. % : C 78,18 H 13,13
Tr. : 78,21 13,29.

3) Cyclohexyl-5 méthyl-2 pentène-2 $C_{12}H_{22}$



Réactifs - Cyclohexyl-5 méthyl-2 pentanol-2 : 138 g (0,75 mole)
Iode : 2 g

Mode opératoire - La déshydratation est obtenue par distillation lente de l'alcool tertiaire en présence d'iode, à la pression ordinaire au début, puis, sous pression réduite, quand la température atteint 150° .

Liquide incolore ; Rdt = 90 % ; $Eb_{14} = 102-103^{\circ}$;
 $d_4^{25} = 0,826$; $n_D^{25} = 1,460$; R.M. Calc. 54,95 ; Obs. 55,16.

Analyse $C_{12}H_{22}$: Calc. % : C 86,66 H 13,33
Tr. : 86,76 13,14.

Remarque - Cet hydrocarbure éthylénique avait déjà été préparé par une autre méthode abandonnée en raison des trop faibles rendements : Condensation de l'acétone sur le bromure de cyclohexyl-3 propylmagnésium, suivie de déshydratation de l'alcool tertiaire obtenu par distillation sur iode

α) Cyclohexyl-5 méthyl-2 pentanol-2 $C_{12}H_{24}O$.

Liquide incolore ; Rdt = 25 % ; $Eb_{12} = 116^{\circ}-117^{\circ}$;
 $d_4^{25} = 0,888$; $n_D^{25} = 1,4643$; R.M. Calc. 56,94 ; Obs. 57,27.

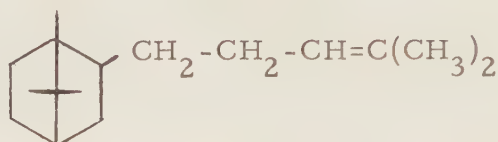
Analyse $C_{12}H_{24}O$: Calc. % : C 78,18 H 13,13
Tr. : 78,22 13,06.

β) Cyclohexyl-5 méthyl-2 pentène-2 C₁₂H₂₂.

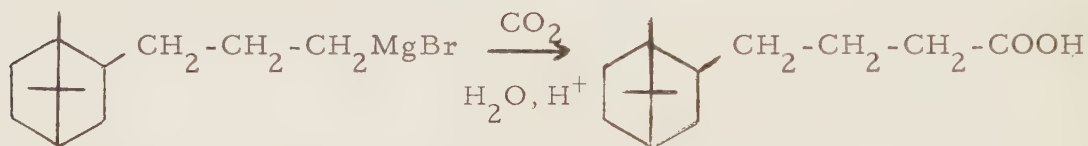
Liquide incolore, Rdt = 95 % ; Eb₁₂ = 86-87° ; d₄²⁵ = 0,827 ;
n_D²⁵ = 1,462 ; R.M. Calc. 54,95 ; Obs. 55,30.

Analyse C₁₂H₂₂ : Calc. % : C 86,66 H 13,33
Tr. : 86,71 13,15.

d) (Bornyl-2)-5 méthyl-2 pentène-2

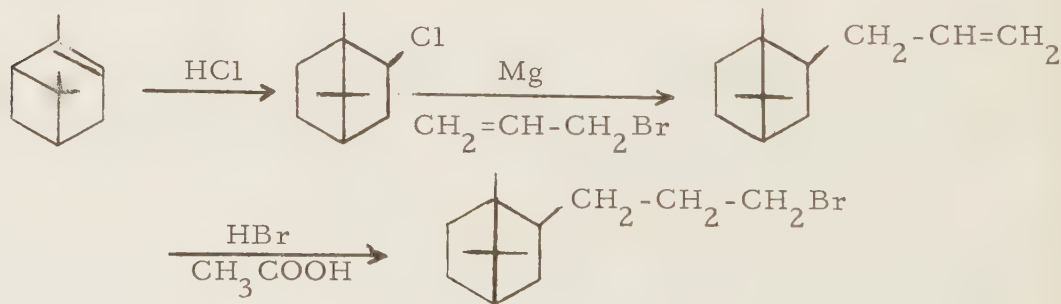


1) (Bornyl-2)-4 butanoïque



a) Préparation du bromure de (bornyl-2)-3 propylmagnésium

Le chlorure de bornylmagnésium, préparé à partir de l'essence de térébenthine suivant RIVIERE (14), (Rdt = 35 %), conduit à l'allylcamphane par action du bromure d'allyle en solution étherée (15) (Rdt = 55 %), puis, au bromure de (bornyl-2)-3 propyle, par addition d'acide bromhydrique en solution dans l'acide acétique (Rdt = 60 %) suivant la chaîne de réactions :



b) (Bornyl-2)-4 butanoïque C₁₄H₂₄O₂.

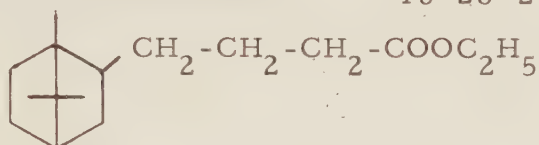
Réactifs - Bromure de (bornyl-2)-3 propyle : 130 g (0,5 mole)
Magnésium : 12,5 g (0,55 mole)

Mode opératoire - Dans la solution étherée du bromure de (bornyl-2)-3 propylmagnésium, nous avons fait barboter un courant de gaz carbonique anhydre puis, après hydrolyse et traitements habituels, nous avons isolé le (bornyl-2)-4 butanoïque.

Liquide incolore, Rdt = 38 % ; $Eb_{19} = 188-190^{\circ}$;
 $d_4^{25} = 0,996$; $n_D^{25} = 1,4815$; R.M. Calc. 64,10 ; Obs. 64,16.

Analyse $C_{14}H_{24}O_2$: Calc. % : C 74,94 H 10,78
 Tr. : 75,15 10,74.

2) (Bornyl-2)-4 butanoate d'éthyle $C_{16}H_{28}O_2$.

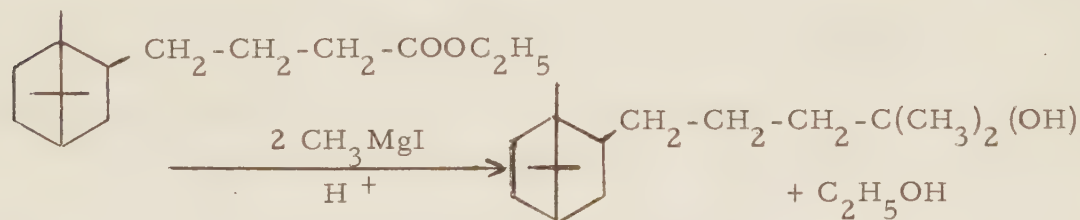


Mode opératoire - Ebullition pendant 3 heures en milieu acide dans l'alcool éthylique.

Liquide incolore, Rdt = 80 % ; $Eb_{19} = 162^{\circ}$; $d_4^{25} = 0,954$;
 $n_D^{25} = 1,467$; R.M. Calc. 73,34 ; Obs. 73,35.

Analyse $C_{16}H_{28}O_2$: Calc. % : C 76,14 H 11,18
 Tr. : 76,18 11,21.

3) (Bornyl-2)-5 méthyl-2 pentanol-2 $C_{16}H_{30}O$.

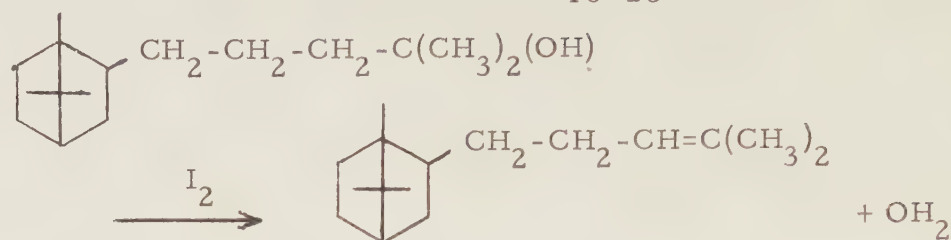


Réactifs - (Bornyl-2)-4 butanoate d'éthyle : 173 g (0,69 mole)
 Magnésium : 38 g (1,55 moles)
 Iodure de méthyle : 220 g (1,55 moles)

Liquide incolore ; Rdt = 90 % ; $Eb_{20} = 162-163^{\circ}$;
 $d_4^{25} = 0,932$; $n_D^{25} = 1,479$; R.M. Calc. 73,21 ; Obs. 72,54.

Analyse $C_{16}H_{30}O$: Calc. % : C 80,60 H 12,68
 Tr. : 80,57 12,75

4) (Bornyl-2)-5 méthyl-2 pentène-2 $C_{16}H_{28}$.



Réactifs - (Bornyl-2)-5 méthyl-2 pentanol-2 : 147 g (0,62 mole)
 Iode : 2 g

Liquide incolore ; Rdt = 85 % ; $\text{Eb}_{27} = 140-141^\circ$; $d_4^{25} = 0,871$;
 $n_D^{25} = 1,4775$; R. M. Calc. 71,22 ; Obs. 71,55.

Analyse $C_{16}H_{28}$: Calc. % : C 87,20 H 12,80
 Tr. : 87,20 12,63.

Remarque - Nous avons également condensé l'acétone sur le bromure de (bornyl-2)-3 propylmagnésium et déshydraté sur iode l'alcool tertiaire obtenu :

a) (Bornyl-2)-5 méthyl-2 pentanol-2

Liquide incolore ; Rdt = 25 % ; $\text{Eb}_{16} = 169-170^\circ$; $d_4^{25} = 0,934$;
 $n_D^{25} = 1,481$; R. M. Calc. 73,21 ; Obs. 72,73.

b) (Bornyl-2)-5 méthyl-2 pentène-2 $C_{16}H_{28}$.

Liquide incolore ; Rdt = 85 % ; $\text{Eb}_{22} = 142-143^\circ$; $d_4^{25} = 0,873$;
 $n_D^{25} = 1,478$; R. M. Calc. 71,22 ; Obs. 71,49.

Analyse $C_{16}H_{28}$: Calc. % : C 87,20 H 12,80
 Tr. : 87,22 12,63.

ANALYSE SPECTRALE INFRAROUGE.

Nous avons réalisé, avec un spectrographe PERKIN-ELMER, modèle 21, les spectres suivants :

Spectre I - Méthyl-2 hexène-2 (page 104)
Spectre II - Méthyl-2 cyclohexyl-5 pentène-2 (page 104).

1660 cm^{-1} F (I)	1650 cm^{-1} (f) (II)	vibrations de valence C=C
1460 cm^{-1} FF (I)	1450 cm^{-1} FF (II)	(déformations de CH dans le
1380 cm^{-1} FF (I)	1375 cm^{-1} F (II)	(groupement $\begin{array}{c} \\ \text{C}-\text{CH}_3 \\ \end{array}$
887 cm^{-1} FF (I)	885 cm^{-1} F (II)	(déformation du CH hors du
835 cm^{-1} m (I)	$830-850\text{ cm}^{-1}$ m (II)	(plan dans l'enchaînement
		($\begin{array}{c} \\ -\text{CH} = \text{C} - \end{array}$
970 cm^{-1} FF (II)	1450 cm^{-1} F (II)	Radical cyclohexyle.

II - OXYDATION PAR L'ANHYDRIDE SELENIUEUX.

Mode opératoire général - Nous avons utilisé ici la méthode décrite par GUILLEMONAT (4) :

Au mélange hydrocarbure, acide et anhydride acétique, est ajouté peu à peu l'anhydride sélénieux finement pulvérisé, en pratiquant une agitation énergique pour faciliter la dispersion du réactif hétérogène dans le milieu réactionnel.

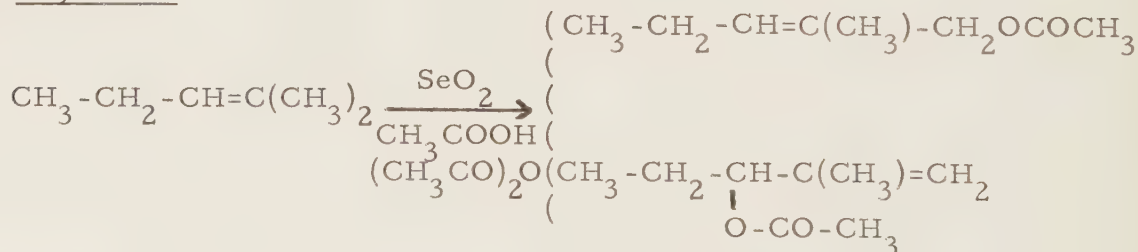
On constate alors une légère augmentation de la température du milieu (10 à 15 degrés) alors que le liquide devient jaune, orangé, puis de plus en plus foncé. On chauffe ensuite à reflux pendant une dizaine d'heures. On laisse refroidir, décante le sélénium et élimine par l'eau l'acide et l'anhydride en excès. Le produit brut est entraîné à la vapeur, le résidu pyrolysé et le distillat de cette pyrolyse est à son tour entraîné à la vapeur d'eau.

Le produit brut est encore souillé de séléniures : ceux-ci sont éliminés par agitation avec du mercure, lequel détruit les complexes séléniés en libérant de l'hydrocarbure de départ et de l'anhydride acétique.

On lave alors par une solution de carbonate de sodium, puis à l'eau ; on sèche et on distille sous pression réduite.

A - PREPARATION DES METHYL-2 PENTENE-1 OL-3 ET METHYL-2 PENTENE-2 OL-1.

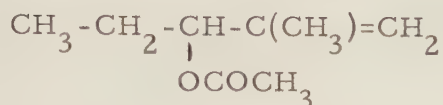
a) Oxydation



<u>Réactifs</u> -	Méthyl-2 pentène-2	: 48 g (0,57 mole)
	Anhydride acétique	: 75 cm ³
	Acide acétique	: 50 cm ³
	Anhydride sélénieux	: 22 g (0,20 mole)

On obtient 20 g d'un produit incolore, Rdt = 35 %. La distillation, à la colonne à bande tournante, permet d'isoler deux fractions.

1ère Fraction - Acétoxy-3 méthyl-2 pentène-1 $C_8H_{14}O_2$.



Liquide incolore ; Rdt = 11 % ; Eb₁₁ = 43-45° ; d₄²⁵ = 0,886 ;
n_D²⁵ = 1,418 ; R. M. Calc. 40,33 ; Obs. 40,44.

Analyse $C_8H_{14}O_2$: Calc. % : C 67,57 H 9,93
Tr. : 67,74 9,92.

2ème Fraction - Acétoxy-1 méthyl-2 pentène-2 $C_8H_{14}O_2$.



Liquide incolore ; Rdt = 22 % ; Eb₁₁ = 57-58° ; d₄²⁵ = 0,901 ;
n_D²⁵ = 1,430 ; R. M. Calc. 40,33 ; Obs. 40,77.

Analyse $C_8H_{14}O_2$: Calc. % : C 67,57 H 9,93
Tr. : 67,65 9,80.

GUILLEMONAT (4) donne pour cet acétate : Eb₁₂ = 61-63° ;
d₄²² = 0,905 ; n_D²² = 1,4318.

b) Saponification

La saponification des deux acétates par chauffage pendant 3 heures dans un excès de potasse hydroalcoolique conduit aux deux alcools isomères :

1ère fraction - Méthyl-2 pentène-1 ol-3 $C_6H_{12}O$.



Liquide incolore ; Rdt = 85 % ; Eb₁₀ = 38-40° ; d₄²⁵ = 0,840 ;
n_D²⁵ = 1,425 ; R. M. Calc. 30,96 ; Obs. 30,51.

Analyse $C_6H_{12}O$: Calc. % : C 71,95 H 12,08
Tr. : 71,74 12,19.

BRUSON (16) donne : Eb = 129-140°.

Ester dinitro-3,5 benzoïque - Poudre, blanche (éthanol) ; F = 52-53°
(bain de mercure).

Analyse $C_{13}H_{14}O_6N_2$: Calc. % : N 9,52 ; Tr. % : 9,62.

2ème Fraction - Méthyl-2 pentène-2 ol-1 $C_6H_{12}O$



Liquide incolore ; Rdt = 85 % ; Eb₁₂ = 57-58° ; $d_4^{25} = 0,855$;
 $n_D^{25} = 1,443$; R.M. Calc. 30,96 ; Obs. 31,06.

Analyse $C_6H_{12}O$: Calc. % : C 71,95 H 12,08
Tr. : 72,00 12,30.

Bibliographie - GUILLEMONAT (4) donne pour cet alcool : Eb₁₄ = 61-63° ; $d_4^{22} = 0,857$; $n_D^{23} = 1,446$.

Ester dinitro-3,5 benzoïque - Aiguilles fines blanches (éthanol) ;
F = 65-66° (bain de mercure).

Analyse $C_{13}H_{14}O_6N_2$: Calc. % : N 9,52 ; Tr. % : 9,54.

Méthyl-2 pentanol-1 $C_6H_{14}O$.

L'hydrogénation en solution dans l'alcool éthylique et en présence de nickel Raney conduit au méthyl-2 pentanol-1 ; liquide,
Eb₂₅ = 67-68° ; $d_4^{25} = 0,819$; $n_D^{25} = 1,416$; R.M. Calc. 31,43 ;
Obs. 31,28.

Analyse $C_6H_{14}O$: Calc. % : C 70,53 H 13,81
Tr. : 70,48 13,81.

Nous avons trouvé dans la littérature (17), les constantes physiques suivantes :

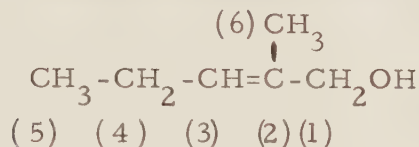
Eb₇₄₉ = 146-147° ; $d_4^{20} = 0,8263$; $n_D^{19} = 1,4185$.

SPECTRE DE RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE.

Les spectres de RMN ont été étudiés sur un appareil VARIAN à 56,4 mégacycles/sec., en solution dans le tétrachlorure de carbone référence TMS.

Les déplacements chimiques δ sont exprimés en ppm.

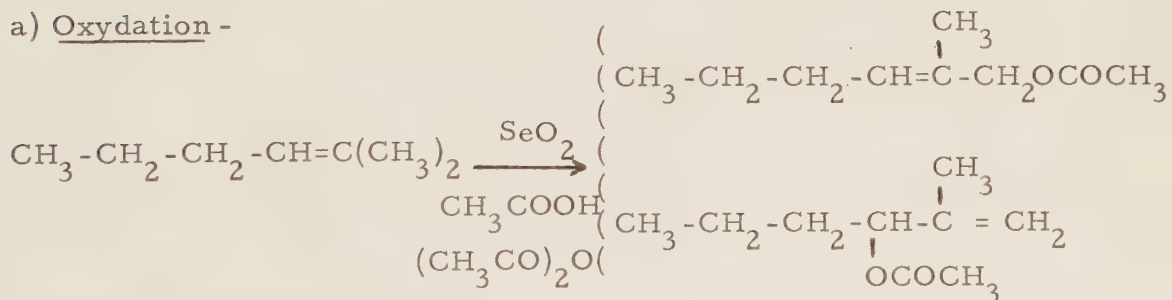
Méthyl-2 pentène-2 ol-1 (voir spectre A, p. 118).



- à 1,0 ppm - les trois protons du CH_3 (5) (triplet $J = 6,4$ cps)
- à 1,62 ppm - les trois protons du CH_3 (6) (singlet)
- à 1,95 ppm - les deux protons du méthylène carbone (4) (quintet $J = 7,6$ cps)
- à 3,4 ppm - le proton du groupement hydroxyle
- à 3,81 ppm - les deux protons du groupement CH_2OH (1)
- à 5,3 ppm - un seul proton éthylénique (triplet $J = 7,5$ cps).

B - PREPARATION DES METHYL-2 HEXENE-1 OL-3 ET METHYL-2 HEXENE-2 OL-1.

a) Oxydation -

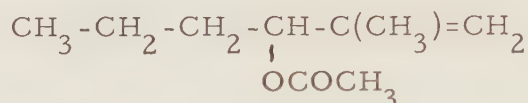


<u>Réactifs</u> -	Méthyl-2 hexène-2	:	126 g (1,30 mole)
	Anhydride acétique	:	150 cm ³
	Acide acétique	:	100 cm ³
	Anhydride sélénieux	:	50 g (0,45 mole)

On obtient 63 g de produit brut ; Rdt = 43 %.

La chromatographie en phase gazeuse sur colonne Carbowax 20 M montre que nous avons les deux acétates isomères qui sont séparables par distillation à la colonne à bande tournante.

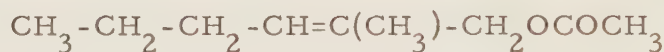
1ère Fraction - Acétoxy-3 méthyl-2 hexène-1 $C_9H_{16}O_2$.



Liquide incolore ; Rdt = 9 % ; $Eb_{20} = 68-69^\circ$; $d_4^{25} = 0,880$; $n_D^{25} = 1,428$; R.M. Calc. 44,83 ; Obs. 44,37.

Analyse $C_9H_{16}O_2$: Calc. % : C 69,19 H 10,33
Tr. : 69,12 10,35.

2ème Fraction - Acétoxy-1 méthyl-2 hexène-2 $C_9H_{16}O_2$.



Liquide incolore ; Rdt = 21 % ; $Eb_{30} = 89-90^\circ$; $d_4^{25} = 0,895$; $n_D^{25} = 1,432$; R.M. Calc. 44,83 ; Obs. 45,19.

Analyse $C_9H_{16}O_2$: Calc. % : C 69,19 H 10,33
Tr. : 68,88 10,29.

b) Saponification

La saponification de ces deux acétates par la potasse hydro-alcoolique conduit aux alcools isomères :

1ère Fraction - Méthyl-2 hexène-1 ol-3 $C_7H_{14}O$.



Liquide incolore ; Rdt = 80 % ; $Eb_{12} = 58-60^\circ$; $d_4^{25} = 0,839$; $n_D^{25} = 1,437$; R.M. Calc. 35,58 ; Obs. 35,68.

Analyse $C_7H_{14}O$: Calc. % : C 73,67 H 12,36
Tr. : 73,73 12,15

NORMANT (18) donne pour cet alcool : $Eb_{18} = 62^\circ$; $d^{20} = 0,843$.

Ester dinitro-3, 5 benzoïque - F = 36-37° (éthanol - bain de mercure).

2ème Fraction - Méthyl-2 hexène-2 ol-1 C₇H₁₄O.



Liquide incolore ; Rdt = 87 % ; Eb₁₄ = 72-73° ; d₄²⁵ = 0,852 ; n_D²⁵ = 1,4454 ; R.M. Calc. 35,58 ; Obs. 35,67.

Analyse C₇H₁₄O : Calc. % : C 73,63 H 12,36
Tr. : 72,51 12,24.

ARMAND (19) donne : Eb₂₅ = 90° ; n_D²⁰ = 1,4472.

Ester dinitro-3, 5 benzoïque - Aiguilles fines, jaunâtres ; F = 52-53° (éthanol - bain de mercure).

Analyse C₁₄H₁₆O₆N₂ : Calc. % : N 9,09 ; Tr. % : 9,20.

Méthyl-2 hexanol-1 C₇H₁₆O.

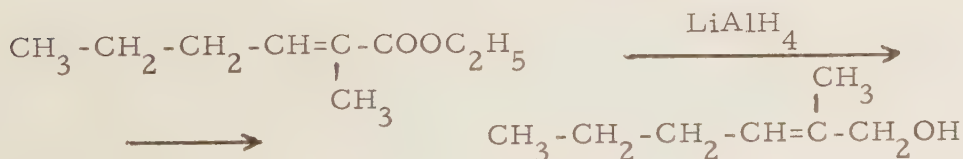
L'hydrogénation en solution dans l'alcool sur nickel Raney conduit au méthyl-2 hexanol-1. Liquide ; Eb₂₀ = 77 - 78° ; d₄²⁵ = 0,821 ; n_D²⁵ = 1,422 ; R.M. Calc. 36,05 ; Obs. 35,97.

Analyse C₇H₁₆O : Calc. % : C 72,35 H 13,88
Tr. : 72,18 13,87.

La littérature (20) donne pour cet alcool les constantes physiques suivantes : Eb₁₆ = 76° ; d₄²⁰ = 0,829 ; n_D²⁰ = 1,425.

Remarque - Méthyl-2 hexène-2 ol-1 C₇H₁₄O.

Nous avons aussi obtenu cet alcool par réduction de l'ester α-éthylénique, préparé selon KON et LINSTED (21), par l'hydrure double de lithium et d'aluminium en utilisant le mode opératoire de COLONGE et VARAGNAT (22) :



Liquide incolore ; Rdt = 80 % ; $Eb_{14} = 72-73^{\circ}$;
 $d_4^{25} = 0,852$; $n_D^{25} = 1,445$; R.M. Calc. 35,58 ; Obs. 35,67.

Analyse $C_7H_{14}O$: Calc. % : C 73,63 H 12,36
 Tr : 73,21 12,35.

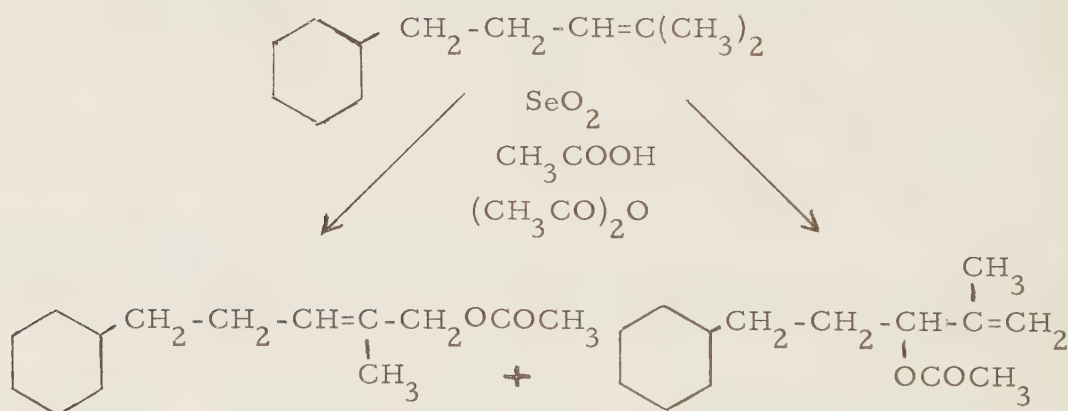
Ester dinitro-3,5 benzoïque - Aiguilles fines, jaunâtres (éthanol) ;
 $F = 52-53^{\circ}$ (bain de mercure).

Analyse $C_{14}H_{16}O_6N_2$: Calc. % : N 9,09 ; Tr. % : 9,23.

Spectre Infrarouge - Le spectre I.R. de cet alcool est identique à celui obtenu par la méthode d'oxydation avec l'anhydride sélénieux. (voir page 27 et spectre (VIII) page 108).

C - PREPARATION DES CYCLOHEXYL-5 METHYL-2 PENTENE-1 OL-3 ET CYCLOHEXYL-5 METHYL-2 PENTENE-2 OL-1.

a) Oxydation



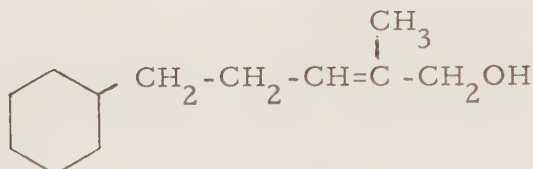
Réactifs - Cyclohexyl-5 méthyl-2 pentène-2 : 110 g (0,66 mole)
 Anhydride acétique : 75 cm³
 Acide acétique : 50 cm³
 Anhydride sélénieux : 26 g (0,23 mole)

On obtient 42 g de produit brut ; Rdt global = 41 %. La chromatographie en phase gazeuse sur colonne Silicone Rubber montre l'existence de deux acétates isomères qui ont été séparés par distillation à la colonne à bande tournante.

Ester dinitro-3,5 benzoïque - Poudre blanche ; F = 59 - 60° (éthanol - bain de mercure).

Analyse $C_{19}H_{24}O_6N_2$: Calc. % : N 7,44 ; Tr. % : 7,44.

2ème Fraction - Cyclohexyl-5 méthyl-2 pentène-2 ol-1. $C_{12}H_{22}O$



Liquide incolore ; Rdt = 90 % ; Eb₃ = 97-99° ; $d_4^{25} = 0,921$; $n_D^{25} = 1,4827$; R. M. Calc. 56,47 ; Obs. 56,43.

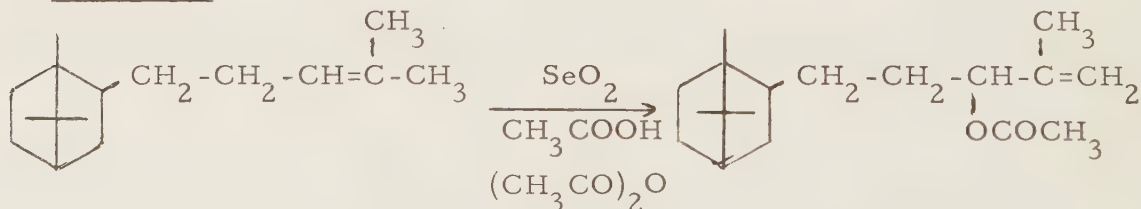
Analyse $C_{12}H_{22}O$: Calc. % : C 79,06 H 12,16
Tr. : 78,45 11,97.

Ester dinitro-3,5 benzoïque - Paillettes blanches ; F = 93° (éthanol - bain de mercure).

Analyse $C_{19}H_{24}O_6N_2$: Calc. % : C 7,44 ; Tr. % : 7,64.

D - PREPARATION DU (BORNYL-2)-5 METHYL-2 PENTENE-1 OL-3.

a) Oxydation -



Réactifs - (Bornyl-2)-5 méthyl-2 pentène-2 : 114 g (0,5 mole)

Anhydride acétique	: 75 cm ³
Acide acétique	: 50 cm ³
Anhydride sélénieux	: 19,5 g (0,17 mole)

Nous n'avons isolé ici qu'un seul des deux isomères auquel nous attribuons, d'après le spectre infra-rouge, la structure alcool secondaire α -éthylénique :

ETUDE SPECTRALE INFRA-ROUGE.

Nous avons étudié, avec un spectrographe Infra-rouge PERKIN-ELMER, modèle 21, les deux séries d'alcools obtenus :

A - ALCOOLS α -ETHYLENIQUES SECONDAIRES.

Méthyl-2 pentène-1 ol-3	Spectre(III)
Méthyl-2 hexène-1 ol-3	Spectre(IV)
Cyclohexyl-5 méthyl-2 pentène-1 ol-3	Spectre(V)
(Bornyl-2)-5 méthyl-2 pentène-1 ol-3	Spectre(VI)

Sur ces quatre spectres (voir pages 104-106) apparaissent les bandes caractéristiques :



a) Vibration de valence - C = C :

1640 cm^{-1} F (III) - 1650 cm^{-1} F (IV) - 1650 cm^{-1} F (V) -
1680 cm^{-1} m (VI).

b) Vibration de valence C-H :

3075 cm^{-1} F (III) - 3090 cm^{-1} F (IV) - 3095 cm^{-1} F (V) -
3095 cm^{-1} (décrochement) (VI).

c) Déformation du CH_2 dans le plan :

1410 cm^{-1} F (III) - 1410 cm^{-1} F (IV) - 1410 cm^{-1} F (V).

d) Harmonique de la bande de déformation du CH :

1800 cm^{-1} f (III) - 1800 cm^{-1} f (IV) - 1800 cm^{-1} f (V) -
1800 cm^{-1} (décrochement) (VI).

e) Déformation de CH hors du plan :

895 cm^{-1} FF (III) - 895 cm^{-1} FF (IV) - 895 cm^{-1} FF (V)
895 cm^{-1} FF (VI).

- de la fonction alcool secondaire α -éthylénique α -substituée
(en accord avec ARMAND) (19) :

a) vibration de valence du OH :

3300 cm^{-1} FF (III) - 3300 cm^{-1} FF (IV) - 3300 cm^{-1} FF (V)
 3300 cm^{-1} FF (VI).

b) Vibration de valence C-O :

1090 cm^{-1} FF (III) - 1105 cm^{-1} FF (IV) - 1100 cm^{-1} épaulement
(V) - 1065 cm^{-1} F (VI).

c) Bande associée :

1050 cm^{-1} FF (III) - 1065 cm^{-1} FF (IV) - 1050 cm^{-1} F (V).

- du groupement $\overset{\text{I}}{\underset{|}{\text{C}}}-\text{CH}_3$ (dues aux déformations de CH) :

1450 cm^{-1} FF (III) - 1450 cm^{-1} FF (IV) - 1450 cm^{-1} FF (V)
 1450 cm^{-1} FF (VI)
 1380 cm^{-1} FF (III) - 1380 cm^{-1} FF (IV) - 1370 cm^{-1} F (V)
 1370 cm^{-1} FF (VI).

- les bandes caractéristiques du noyau cyclohexanique sont
visibles sur le spectre (V) : 955 cm^{-1} F - 1025 cm^{-1} FF.

B - ALCOOLS α -ETHYLENIQUES PRIMAIRES.

Méthyl-2 pentène-2 ol-1	Spectre (VII)
Méthyl-2 hexène-2 ol-1	Spectre (VIII)
Cyclohexyl-5 méthyl-2 pentène-2 ol-1	Spectre (IX) (voir page 108).

Sur ces trois spectres apparaissent les bandes caractéristiques:

- de la double liaison trisubstituée - $\overset{\text{I}}{\text{CH}=\text{C}}-$

a) vibration de valence C=C :

1670 cm^{-1} f (VII) - 1680 cm^{-1} F (VIII) - 1680 cm^{-1} f (IX).

b) déformation du CH hors du plan :

855 cm^{-1} F (VII) - 840 cm^{-1} F (VIII) - 840 cm^{-1} m (IX)
 900 cm^{-1} F (VII) - 895 cm^{-1} F (VIII) - 895 cm^{-1} F (IX).

- de la fonction alcool primaire α -éthylénique α -substituée (19) :

a) Vibration de valence C-O :

1010 cm^{-1} FF (VII) - 1010 cm^{-1} FF (VIII) - 1015 cm^{-1} F (IX).

b) bande associée :

1070 cm^{-1} FF (VII) - 1070 cm^{-1} FF (VIII) - 1075 cm^{-1} FF (IX).

c) Vibration de valence du OH :

3300 cm^{-1} FF (VII) - 3300 cm^{-1} FF (VIII) - 3300 cm^{-1} FF (IX).

- du groupement C-CH₃

1455 cm^{-1} FF (VII) - 1460 cm^{-1} FF (VIII) - 1450 cm^{-1} FF (IX)

1380 cm^{-1} FF (VII) - 1380 cm^{-1} FF (VIII) - 1380 cm^{-1} FF (IX).

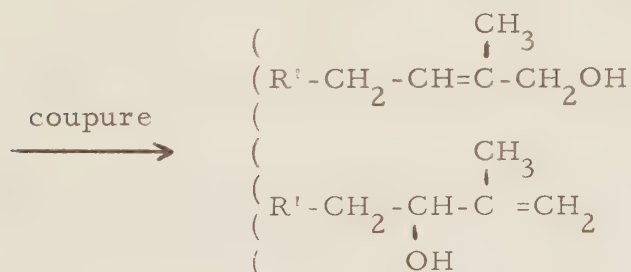
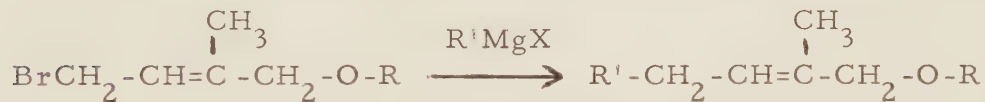
- Sur le spectre (IX) , les absorptions dues au noyau cyclo-hexanique à 960 cm^{-1} m et 1020 cm^{-1} FF.

Nota - Par hydrogénation de ces alcools, les bandes relatives à la liaison éthylénique disparaissent et les bandes de valence C-O et associée sont déplacées en accord avec les travaux d'ARMAND (19) :

	Bande C-O	Bande associée
Méthyl-2 pentanol-1	1050 cm^{-1} FF	1120 cm^{-1} m
Méthyl-2 hexanol-1	1035 cm^{-1} FF	1110 cm^{-1} m

DEUXIEME CHAPITRE.

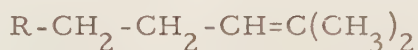
CONDENSATIONS D'ORGANOMAGNESIENS MIXTES SUR
LE BROMO-1 ALCOXY-4 METHYL-3 BUTENE-2
SUIVIES DE COUPURE DE LA FONCTION ETHER-OXYDE :



CHAPITRE II.

PARTIE THEORIQUE .

La précédente méthode d'oxydation, par l'anhydride sélénieux, d'hydrocarbures du type :



nous a paru difficilement généralisable car :

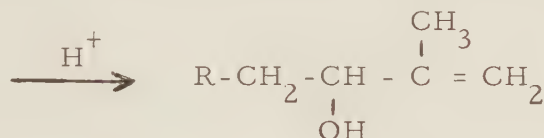
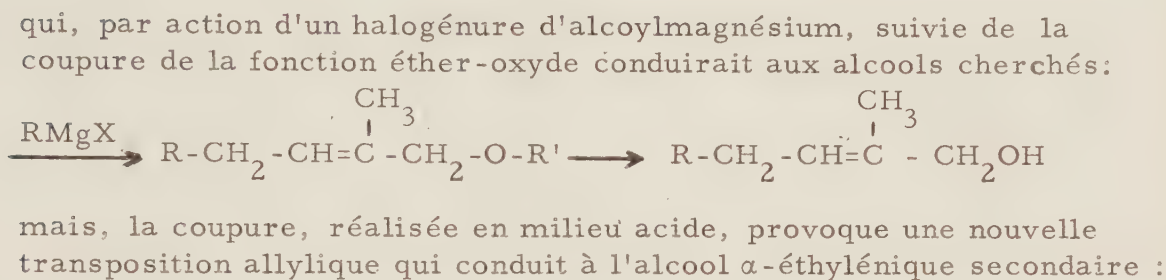
- d'une part, cette méthode donne de mauvais rendements et conduit, par ailleurs, à des produits souillés de sélénures difficiles à éliminer,

- d'autre part, il est nécessaire pour réaliser l'oxydation, d'opérer sur des quantités relativement importantes d'hydrocarbure dont la préparation devient longue et délicate dès que le groupe R se complique,

- et enfin, la formation simultanée d'alcools α -éthyléniques primaire et secondaire isomères complique la préparation.

Nous avons donc cherché une méthode n'introduisant le radical R qu'assez tardivement dans la chaîne de réactions, de façon à la rendre plus facilement généralisable.

C'est ainsi que nous avons pensé à utiliser un bromo-1 alcoxy-4 méthyl-3 butène-2 obtenu à partir de l'isoprène :

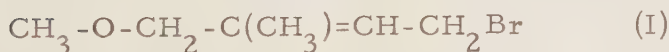


a) Préparation des bromo-1 alcoxy-4 méthyl-3 butènes-2.

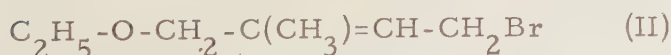
L'action du tribromure de phosphore en présence de pyridine sur l'alcoxy-4 méthyl-3 butène-1 ol-3, préparé suivant PUDOVIK (23) par action de l'alcool éthylique, en milieu basique, sur l'époxy-3,4 méthyl-3 butène-1, conduit, par transposition allylique, au bromo-1 alcoxy-4 méthyl-3 butène-2.

Nous avons ainsi préparé les :

Bromo-1 méthoxy-4 méthyl-3 butène-2 :



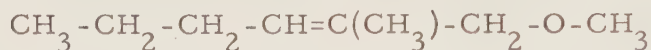
Bromo-1 éthoxy-4 méthyl-3 butène-2 :



b) Condensation d'organomagnésiens mixtes :

L'addition de (I) et (II) aux solutions étherées de bromure d'éthylmagnésium et d'iodure de méthylmagnésium a conduit aux :

- Méthoxy-1 méthyl-2 hexène-2 :



- Ethoxy-1 méthyl-2 pentène-2 :



c) Coupure de la fonction éther-oxyde :

Ces deux éthers-oxydes α -éthyléniques soumis, à froid, au mélange de coupure (acide acétique, anhydride acétique et acide perchlorique), suivant la méthode de BOISSET de TORSIAC (24), pendant des temps différents, ont conduit, après saponification, pour le premier au seul alcool secondaire et pour le second au mélange d'alcools primaire et secondaire :

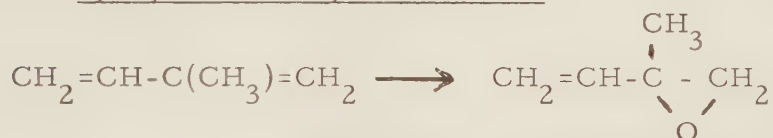
Ethers-oxydes α -éthyléniques	Durée de la coupure	Rdt %	Alcool prim. %	Alcool sec. %
$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}=\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_3$	45 h	50	0	100
$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}=\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5$	35 h	56	20	80

Ce qui semble bien confirmer que la coupure est suivie de transposition allylique puisque dans le second cas, où la durée de traitement a été réduite, une partie de l'alcool primaire n'a pas été isomérisée.

PARTIE EXPERIMENTALE.

I - PREPARATION DU BROMO-1 METHOXY-4 METHYL-3 BUTENE-2.

1 - Epoxy-3,4 méthyl-3 butène-1 :



Cet époxyde éthylénique peut être obtenu à partir de l'isoprène par action de l'acide perbenzoïque suivant PUMMERER et REINDEL (25) ou de l'acide peracétique suivant PUDOVIK (23) et par action du N-bromoacétamide, suivant PETROV (27), ou du N-bromosuccinimide, suivant REIST (26), suivie d'un traitement par la soude aqueuse. C'est cette dernière méthode que nous avons utilisée.

<u>Réactifs</u> -	Isoprène	: 68 g (1 mole)
	Eau	: 250 cm ³
	N- bromosuccinimide	: 178 g (1 mole)
	Soude 30 %	: 270 g

Mode opératoire - Le mélange d'eau et d'isoprène est agité vigoureusement dans un ballon tricol de 1 litre, refroidi extérieurement. On ajoute alors, par petites quantités, le N-bromosuccinimide, de telle façon que la température ne dépasse pas 25°. L'addition terminée, le mélange est agité pendant 3 heures à température ambiante.

Le N-bromosuccinimide étant alors totalement dissous, on décante et la couche supérieure aqueuse est extraite trois fois par 100 cm³ d'éther. Les parties organiques groupées, sont lavées à l'eau puis séchées sur sulfate de sodium. On chasse enfin l'éther sous vide.

On verse alors lentement, au moyen d'une boule à brome, la bromhydrine dans la solution de soude 30 % en agitant fortement et en refroidissant par un mélange de glace et sel. On laisse ainsi pendant 2 heures pour que la réaction soit complète ; on décante ; la couche inférieure aqueuse est extraite par de l'éther puis les fractions organiques sont séchées. On rectifie d'abord dans un vigreux, puis à la colonne Gadaskin.

On obtient 53 g de produit brut ; Rdt = 63 %. Eb = 78-82° ;
 $n_D^{25} = 1,416$.

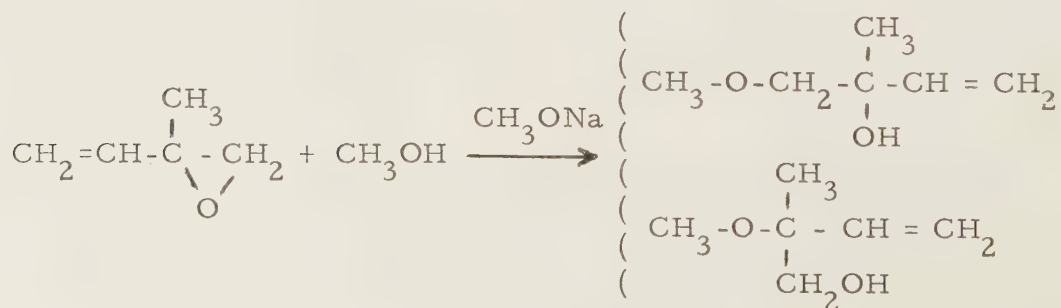
La littérature donne pour cet époxyde :

(25) -	Eb = 81°	$n_D^{19} = 1,4179$	$d_4 = 0,8616$
(26) -	Eb = 78-82°	$n_D^{26} = 1,4139$	
(27) -	Eb = 78,5-79°	$n_D^{20} = 1,4142$	
(28) -	Eb = 79,5-80,5°	$n_D^{20} = 1,4180$	$d^{20} = 0,8574$

Chromatographie en phase gazeuse

La chromatographie en phase gazeuse, sur colonne Carbowax, de l'époxy-3, 4 méthyl-3 butène-1 ainsi préparé, montre que la fraction 78-82° est pure à 95 %.

2 - Méthoxy-4 méthyl-3 butène-1 ol-3.



Réactifs - Epoxy-3,4 méthyl-3 butène-1 : 34 g (0,40 mole)
 Méthanol anhydre : 200 cm³
 Sodium : 1 g

Mode opératoire - Suivant la méthode de PUDOVIK (28), on ajoute un peu de sodium au méthanol anhydre puis l'époxy-3,4 méthyl-3 butène-1 et on chauffe au bain-marie pendant 14 heures. On chasse alors l'alcool et on distille le mélange des deux isomères qui sont ensuite séparés par distillation à la colonne à bande tournante.

a) Méthoxy-4 méthyl-3 butène-1 ol-3

On obtient 30 g de produit brut ; Rdt = 75 %.

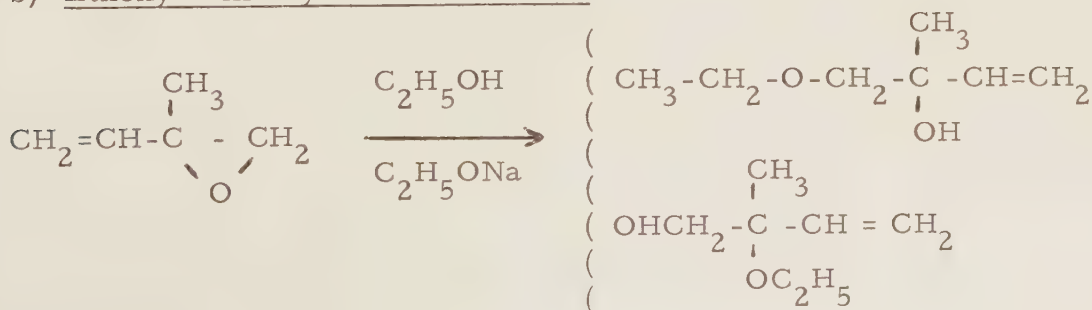
(I) $\text{CH}_3\text{-O-CH}_2\text{-}\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{OH}}{\text{C}}}\text{-CH=CH}_2$	$\text{Eb}_{60} = 72\text{-}74^\circ$	$n_D^{25} = 1,4265$	Rdt 53%
(II) $\text{HOCH}_2\text{-}\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{OCH}_3}{\text{C}}}\text{-CH=CH}_2$	$\text{Eb}_{60} = 85\text{-}87^\circ$	$n_D^{25} = 1,433$	Rdt 12%

PUDOVIK donne :

$$(I) \text{Eb}_{50} = 62,5\text{-}63^\circ ; n_D^{20} = 1,4285 ; d^{20} = 0,9193.$$

$$(II) \text{Eb}_{50} = 75\text{-}76^\circ ; n_D^{20} = 1,4390 ; d^{20} = 0,9457.$$

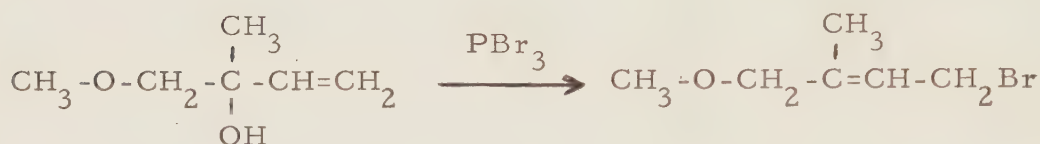
b) Ethoxy-4 méthyl-3 butène-1 ol-3



De la même manière, nous avons préparé les éthoxy-4 (3) méthyl-3 butène-1 ol-3 (4) (Rdt global = 70 %) et par distillation à la colonne à bande tournante, nous avons obtenu l'éthoxy-4 méthyl-3 butène-1 ol-3.

Liquide incolore ; Rdt = 50 % ; $Eb_{10} = 44-46^{\circ}$; $n_D^{25} = 1,424$;
 PUDOVIK (28) donne : $Eb_{12} = 45,5-46^{\circ}$; $n_D^{20} = 1,4270$; $d^{20} = 0,8971$.

3 - Bromo-1 méthoxy-4 méthyl-3 butène-2.



Réactifs - Méthoxy-4 méthyl-3 butène-1 ol-3 : 29 g (0,25 mole)
 Tribromure de phosphore : 27 g (0,1 mole)
 Ether de pétrole : 150 cm³
 Pyridine : 5 g

Mode opératoire - Au tribromure de phosphore, en solution dans 100 cm³ d'éther de pétrole, on ajoute quelques gouttes de pyridine puis, en refroidissant par un bain glace-sel vers - 10°, on ajoute lentement le méthoxy-4 méthyl-3 butène-1 ol-3, en solution dans 50 cm³ d'éther de pétrole et contenant 30 % en poids de pyridine.

On maintient pendant 2 heures sous agitation à cette température puis on laisse revenir à la température ambiante et on termine par un chauffage à la lampe. On dilue à l'eau, décante la couche organique, extrait trois fois par 100 cm³ d'éther la couche aqueuse. Les parties organiques groupées sont lavées par une solution de carbonate de sodium 10 %, puis à l'eau et séchées sur sulfate de sodium. On chasse enfin le solvant et on distille sous pression réduite.

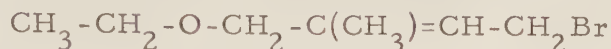
a) Bromo-1 méthoxy-4 méthyl-3 butène-2 C₆H₁₁OBr.



Liquide incolore, très lacrymogène ; Rdt = 67 %. $Eb_{30} = 82-86^{\circ}$; $d_4^{25} = 1,288$; $n_D^{25} = 1,4825$; R. M. Calc. 38,85 ; Obs. 39,87.

Analyse $C_6H_{11}OBr$: Calc. % :	C	40,24	H	6,20
Tr.	:	40,33		6,19.

b) Bromo-1 éthoxy-4 méthyl-3 butène-2 $C_7H_{13}OBr$.

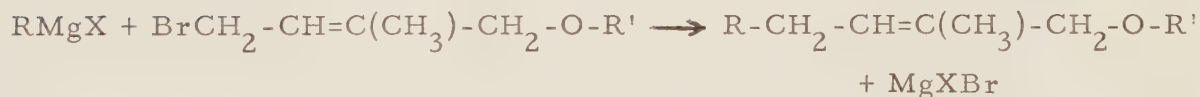


Liquide incolore, très lacrymogène ; Rdt = 75 % ; $E_{b_{12}} = 76 - 77^{\circ}$; $d_4^{25} = 1,234$; $n_D^{25} = 1,4765$; R. M. Calc. 43,47 ; Obs. 44,18.

Analyse $C_7H_{13}OBr$: Calc. % :	C	43,54	H	6,78
Tr.	:	43,63		6,55.

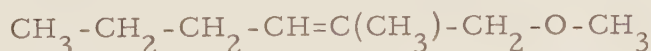
II - PREPARATION DES ALCOOLS α -ETHYLENIQUES.

1 - Addition d'organomagnésiens mixtes sur les bromo-
alcoxy-4 méthyl-3 butène-2



Mode opératoire - A la solution éthérée d'halogénure d'alcoylmagnésium est ajouté lentement et en refroidissant le bromo-1 alcoxy-4 méthyl-3 butène-2. L'addition est suivie d'un chauffage de quelques heures et d'une nuit de repos. On hydrolyse alors et on effectue les traitements habituels.

a) Méthoxy-1 méthyl-2 hexène-2 $C_8H_{16}O$.



Réactifs - Bromure d'éthyle : 68 g (0,62 mole)
Magnésium : 15 g (0,62 ")
Bromo-1 méthoxy-4 méthyl-3 butène-2 : 100 g (0,56 ")

Liquide incolore ; Rdt = 50 % ; Eb = 134-136° ; $d_4^{25} = 0,822$; $n_D^{25} = 1,426$; R. M. Calc. 40,32 ; Obs. 39,95.

Analyse $C_8H_{16}O$: Calc. % : C 74,94 H 12,58
 Tr. : 74,46 12,16.

b) Ethoxy-1 méthyl-2 pentène-2 $C_8H_{16}O$.

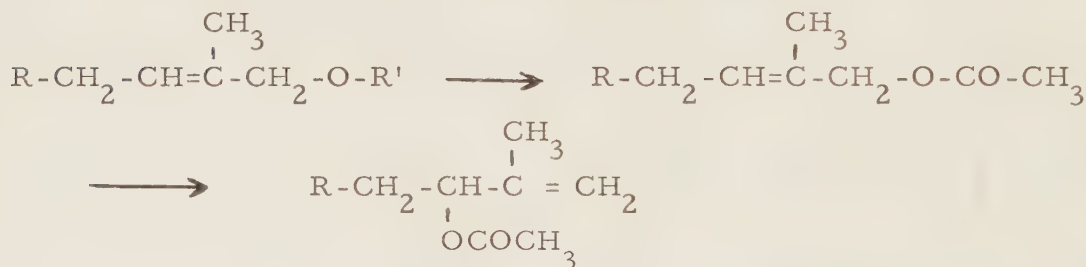


Réactifs - Iodure de méthyle : 114 g (0,80 mole)
 Magnésium : 19,5 g (0,80 ")
 Bromo-1 éthoxy-4 méthyl-3 butène-2 : 135 g (0,70 mole)

Liquide incolore ; Rdt = 55 % ; Eb = 130-131° ; $d_4^{25} = 0,7952$;
 $n_D^{25} = 1,4175$; R. M. Calc. 40,32 ; Obs. 40,58.

Analyse $C_8H_{16}O$: Calc. % : C 74,94 H 12,58
 Tr. : 75,05 12,52.

2 - Coupure de la fonction éther-oxyde.

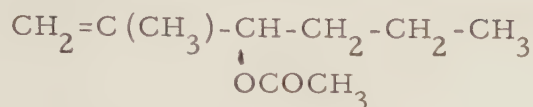


Mode opératoire général - On verse l'éther-oxyde éthylénique dans le mélange d'hydrolyse préparé suivant la méthode de BOISSET de TORSIAC (24) :

Acide perchlorique : 5 g
 Acide acétique : 1000 g
 Anhydride acétique : 165 g

Il se produit un échauffement , puis on laisse à la température ambiante pendant 45 heures. On verse alors dans un mélange de soude et glace pour neutraliser, on extrait par de l'éther, lave à l'eau, sèche sur sulfate de sodium, chasse l'éther et distille.

a) Acétoxy-3 méthyl-2 hexène-1 $C_9H_{16}O_2$.

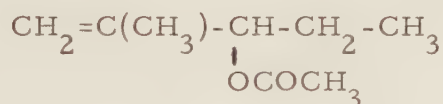


Réactifs - Méthoxy-1 méthyl-2 hexène-2 : 25 g (0,2 mole)
 Mélange d'hydrolyse : 350 cm³
 Durée : 45 heures

Liquide incolore ; Rdt = 50 % ; Eb₁₁ = 59-60° ; d₄²⁵ = 0,896 ;
 n_D²⁵ = 1,428 ; R. M. Calc. 44,83 ; Obs. 44,83.

Analyse $C_9H_{16}O_2$: Calc. % : C 69,19 H 10,33
 Tr. : 69,45 10,50.

b) Acétoxy-3 méthyl-2 pentène-1 $C_8H_{14}O_2$.



Réactifs - Ethoxy-1 méthyl-2 pentène-2 : 38 g (0,3 mole)
 Mélange d'hydrolyse : 450 cm³
 Durée : 35 heures.

Liquide incolore ; Rdt = 56 % ; Eb₁₁ = 43-45° ; d₄²⁵ = 0,887 ;
 n_D²⁵ = 1,420 ; R. M. Calc. 40,33 ; Obs. 40,56.

Analyse $C_8H_{14}O_2$: Calc. % : C 67,57 H 9,93
 Tr. : 67,31 9,92.

3 - Saponification des acétates.

a) Méthyl-2 hexène-1 ol-3 $C_7H_{14}O$.



<u>Réactifs</u> -	Acétate	: 16 g (0,1 mole)
	Potasse	: 7 g (0,12 mole)
	Eau	: 50 cm ³
	Alcool éthylique	: 150 cm ³

Liquide incolore ; Rdt = 82 % ; Eb₁₀ = 52-58° ; d₄²⁵ = 0,842 ;
n_D²⁵ = 1,4360 ; R.M. Calc. 35,58 ; Obs. 35,46.

Analyse C₇H₁₄O : Calc. % : C 73,63 H 12,36
Tr. : 73,56 12,25.

Ester dinitro-3,5 benzoïque - Poudre blanche (éthanol) ; F = 34-35°
(bain de mercure).

Analyse C₁₄H₁₆O₆N₂ : Calc. % : N 9,09 ; Tr. % : 9,24.

Cet alcool a déjà été préparé par oxydation du méthyl-2
hexène-2 par l'anhydride sélénieux ; les esters acétique et dinitro-3,5
benzoïque ont aussi été décrits (voir pages 20 et 21).

Spectre Infra-rouge -

Le spectre Infra-rouge du méthyl-2 hexène-1 ol-3 est iden-
tique à celui obtenu par oxydation, par SeO₂, de l'hydrocarbure corres-
pondant (voir page 26 et Spectre (IV) page 106). Il présente en effet
les bandes caractéristiques suivantes :

- l'enchaînement $\text{CH}_2=\overset{\text{I}}{\text{C}}-$:

3075 cm⁻¹ f - 1800 cm⁻¹ f - 1660 cm⁻¹ F - 995 cm⁻¹ m - 895 cm⁻¹ FF.

- la fonction alcool primaire α-éthylénique :

3400 cm⁻¹ FF - 1100 cm⁻¹ F - 1060 cm⁻¹ F.

- le groupement $\overset{\text{I}}{\underset{\text{I}}{\text{C}}}-\text{CH}_3$

1450 cm⁻¹ FF - 1380 cm⁻¹ FF

b₁ - Méthyl-2 pentène-1 ol-3 C₆H₁₂O.



Réactifs - Acétoxy-3 méthyl-2 pentène-1 : 20 g (0,14 mole)
 Potasse : 9 g (0,16 mole)
 Alcool : 150 cm³
 Eau : 50 cm³

Liquide incolore ; Rdt = 56 % ; Eb₁₀ = 41-42° ; d₄²⁵ = 0,8296 ;
 n_D²⁵ = 1,4342 ; R.M. Calc. 30,96 ; Obs. 31,30.

Analyse C₆H₁₂O : Calc. % : C 71,95 H 12,08
 Tr. : 71,62 12,05.

Ester dinitro-3,5 benzoïque - Poudre blanche (éthanol), F = 50-51°
 (bain de mercure).

Analyse C₁₃H₁₄O₆N₂ : Calc. % : N 9,52 ; Tr. % : 9,58.

Le méthyl-2 pentène-2 ol-3, son acétate et son dinitro-3,5 benzoate ont déjà été préparés. (voir pages 17-18).

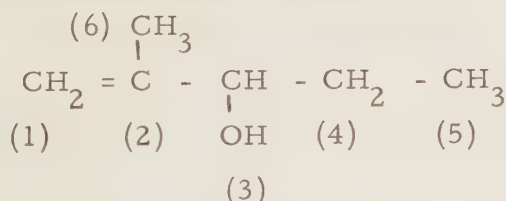
Spectre Infra-rouge - Le spectre infrarouge est identique à celui obtenu par la méthode d'oxydation par SeO₂ (voir page 26 et Spectre (III), page 104) et présente donc les bandes caractéristiques suivantes :

- enchaînement CH₂=C[']- :
 3100 cm⁻¹ m - 1880 cm⁻¹ f - 1650 cm⁻¹ m - 895 cm⁻¹ FF.

- fonction alcool primaire α-éthylénique :
 3300 cm⁻¹ FF - 1090 cm⁻¹ F - 1050 cm⁻¹ F.

- groupement - C[']-CH₃ :
 1460 cm⁻¹ FF - 1380 cm⁻¹ FF.

Spectre de Résonance Magnétique Nucléaire (Voir page 118 Spectre B).



En étudiant le spectre RMN du méthyl-2 pentène-1 ol-3, sur appareil VARIAN A. 60, à 50 mégacycles/sec., en solution dans le

tétrachlorure de carbone, on observe :

Les déplacements chimiques δ sont donnés en ppm :

à 0,96 ppm ; les trois protons du carbone 5 (triplet $J = 8$ cps)

centré à 1,7 ppm : les deux protons du carbone 4 (multiplet $J = 8$ cps)

à 1,84 ppm : les trois protons du carbone 6 (singlet)

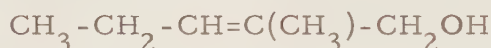
à 3,36 ppm : le proton de l'hydroxyle (singlet)

centré à 4,35 ppm : le proton du CH porteur de l'hydroxyle (triplet
 $J = 8$ cps)

à 5,4 ppm et 5,25 ppm : les deux protons éthyléniques ($J = 6,6$ cps).

b₂ - Méthyl-2 pentène-2 ol-1 C₆H₁₂O.

A côté du méthyl-2 pentène-2 ol-3, décrit ci-dessus, nous avons isolé une petite quantité de méthyl-2 pentène-2 ol-1 :



Liquide incolore ; Rdt = 14 % ; Eb₁₂ = 56-58° ; $d_4^{25} = 0,854$;
 $n_D^{25} = 1,442$; R.M. Calc. 30,96 ; Obs. 31,03.

Analyse C₆H₁₂O : Calc. % : C 71,95 H 12,08
Tr. : 71,93 12,22.

Ester dinitro-3,5 benzoïque - Poudre blanche (éthanol) ; F = 62-63°
(bain de mercure).

Analyse C₁₃H₁₄O₆N₂ : Calc. % : N 9,52 ; Tr. % : 9,47.

Les propriétés physiques de cet alcool correspondent à celles du méthyl-2 pentène-2 ol-1, obtenu par oxydation du méthyl-2 pentène-2 par SeO₂ (voir pages 17 - 18).

Spectre Infra-rouge - Identique à celui déjà obtenu (voir page 27 et spectre (VII), page 108), il présente les bandes caractéristiques de la double liaison trisubstituée - CH=C- : 1675 cm⁻¹ f - 895 cm⁻¹ F - 850 cm⁻¹ m.

de la fonction alcool primaire α -éthylénique :

3300 cm^{-1} FF - 1010 cm^{-1} FF - 1070 cm^{-1} F.

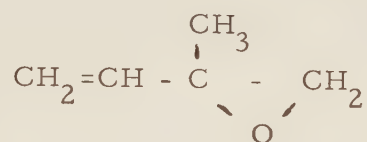
du groupement - $\overset{\text{I}}{\underset{\text{I}}{\text{C}}} - \text{CH}_3$:

1450 cm^{-1} FF - 1380 cm^{-1} FF.



TROISIEME CHAPITRE.

CONDENSATION D'ORGANOMAGNESIENS MIXTES
SUR L'EPOXY-3,4 METHYL-3 BUTENE-1

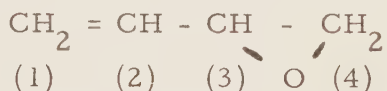


CHAPITRE III.

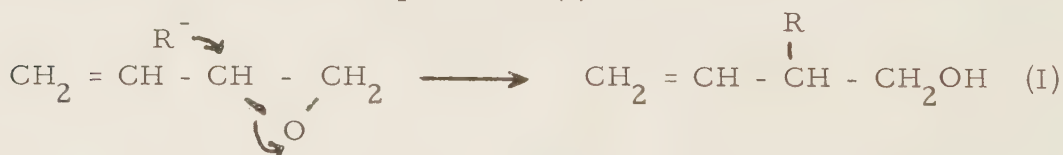
PARTIE THEORIQUE.

L'action des composés organomagnésiens mixtes sur les époxydes α -éthyléniques conduit, par des voies différentes, à des mélanges d'alcools éthyléniques et à la formation d'halohydrine.

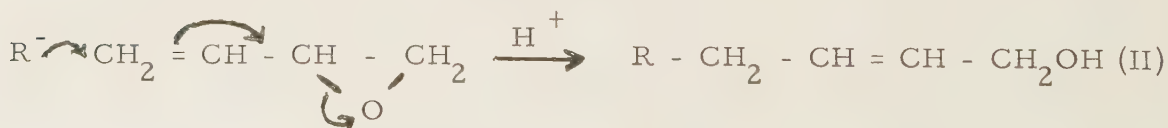
Plusieurs auteurs ont étudié l'action des magnésiens sur l'époxy-3, 4 butène-1 et quatre processus réactionnels principaux peuvent être envisagés :



1° - Attaque nucléophile du carbanion R^- sur le carbone (3) et formation de l'alcool primaire (I) :



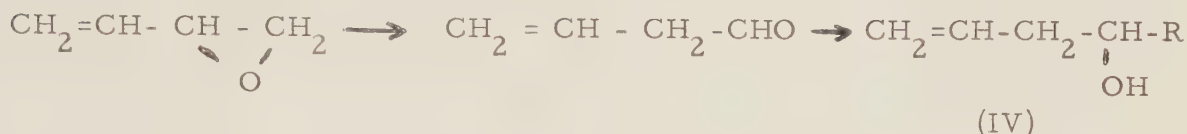
2° - Attaque nucléophile sur le carbone (1) selon le mécanisme :



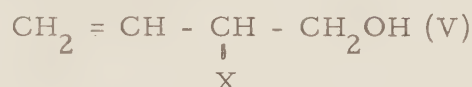
3° - Attaque nucléophile sur le carbone (4) avec formation d'un alcool allylique secondaire :



4° - Réaction normale du magnésien, après isomérisation de l'époxyde en vinylacétaldéhyde :



5° - Formation d'halohydrine :



Les auteurs qui ont étudié cette question sont cependant loin d'être d'accord sur les résultats obtenus, en effet :

SEMENIUK et JENKINS (29) obtiennent un seul alcool, auquel ils attribuent la structure (II) quand R est méthyle, cyclohexyle, phényle, o-éthoxyphényle et naphthyle.

Mais, depuis, il a été montré par GAYLORD (30) que l'alcool résultant de l'action du bromure de naphthylmagnésium sur l'époxy-3,4 butène-2 est de structure (III).

GMITTER et BENTON (31) admettent la formation de 25 % d'alcool (II) quand R est le radical thiényle.

HILLYER (33) propose l'addition suivant (II) quand R est éthyle, méthyle, isopropyle, mais sans fournir de preuves de structure..

ROTHMAN et BECKER (35) identifient les alcools (II) et (I) après action de l'iodure de méthylmagnésium.

Plus récemment, FREEDMAN et BECKER (32) ont obtenu, par action du diéthylmagnésium :

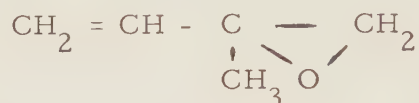
75 % de l'alcool (I)
25 % de l'alcool (II)

et par action du bromure d'éthylmagnésium :

8 % d'halohydrine (V)
37 % de l'alcool (I)
30 % de l'alcool (II)
25 % de l'alcool (IV)

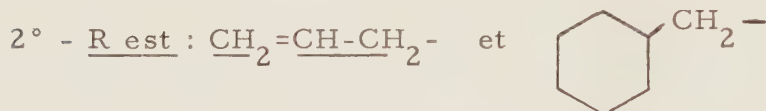
RESULTATS OBTENUS

Nous avons condensé sur l'époxy-3,4 méthyl-3 butène-1, différents halogénures d'alcoylmagnésium :



et avons isolé, dans le cas où :

1° - R est : CH_3 - , C_2H_5 - , les alcools correspondants aux mécanismes (II) et (IV), c'est-à-dire aux additions en 1-4 et à la trans-formation de l'époxyde en aldéhyde :



le seul alcool de structure (IV) :

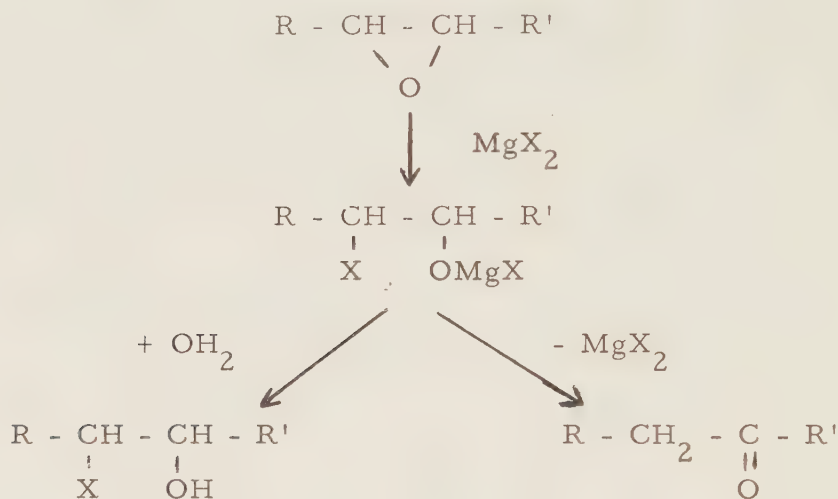


3° - Dans tous les cas, formation d'halohydrine dont il est facile de se débarrasser par transformation en époxy-3,4 méthyl-3 butène-1 en traitant le produit brut par la soude aqueuse.

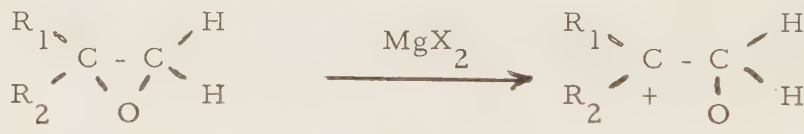
Le tableau suivant résume les résultats obtenus :

MECANISME.

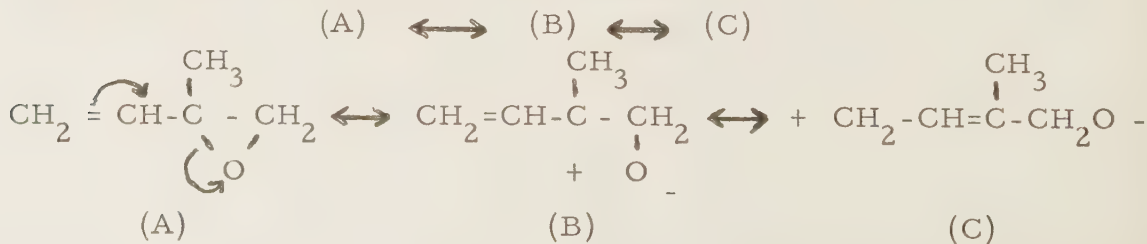
TIFFENEAU et TCHOUBAR (37) ont montré que les époxydes, soumis à l'action des halogénures de magnésium, donnent lieu à formation d'alcoolates magnésiens des halohydrines correspondantes; d'où, après décomposition par l'eau, obtention de ces halohydrines d'une part et formation, par perte de MgX_2 , d'aldéhyde ou de cétone correspondants d'autre part, tantôt avec conservation de la structure initiale, tantôt avec transposition. Ceci a été vérifié par de nombreux auteurs (36 à 43) :



KHARASCH (34) indique que le sens d'ouverture de l'époxyde, sous l'action des halogénures de magnésium, dans le cas où l'un des carbones époxydiques porte deux hydrogènes, se fait de la façon suivante :



Dans la réaction de l'époxy-3,4 méthyl-3 butène-1 avec les solutions étherées d'organomagnésiens mixtes, les structures de résonance suivantes permettent d'expliquer les résultats obtenus :

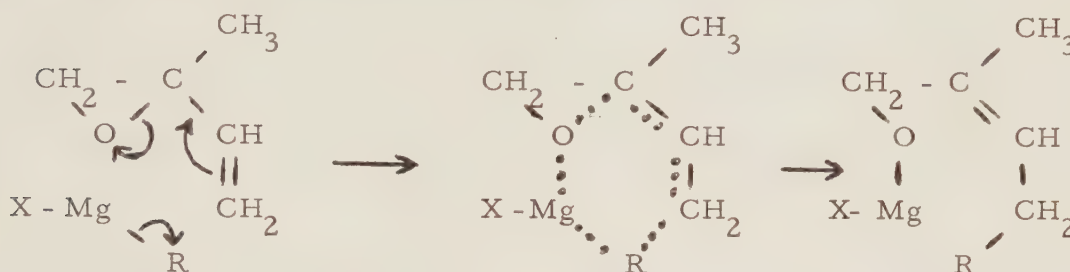


I - ADDITION EN 1,4.

Lors de la réaction d'addition en 1, 4, c'est la structure (C) qui intervient :

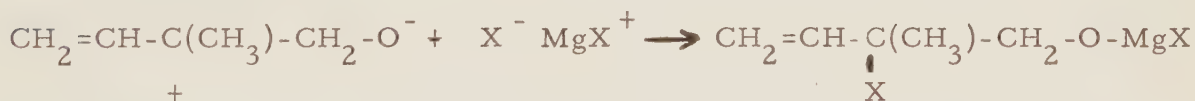


et pour cette réaction, KHARASCH (34) propose un mécanisme bimoléculaire :

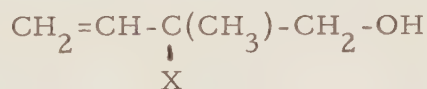


II - FORMATION D'HALOHYDRINE ET ISOMERISATION EN ALDEHYDE.

L'époxy-3,4 méthyl-3 butène-1 réagit alors sur la structure de résonance (B) :



qui, par hydrolyse conduit à l'halohydrine :



et, par perte de MgX_2 , après isomérisation, à l'aldéhyde β -éthylénique :



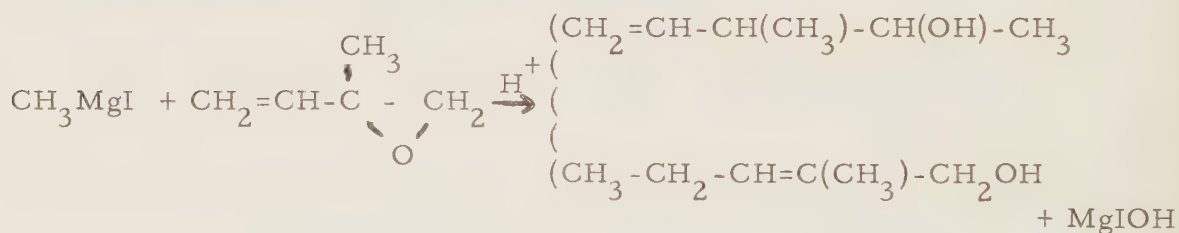
qui réagit ensuite normalement sur le magnésien pour conduire à l'alcool β -éthylénique :



PARTIE EXPERIMENTALE.

La préparation de l'époxy-3,4 méthyl-3 butène-1 a déjà été décrite page 33.

I - CONDENSATION AVEC L'IODURE DE METHYLMAGNESIUM.



Mode opératoire - Nous avons opéré dans les conditions habituelles. Il faut cependant agiter pendant quelques heures le produit brut avec une solution froide de soude 30 % avant distillation, pour éliminer l'halohydrine formée par transformation en époxy-3,4 méthyl-3 butène-1.

<u>Réactifs</u> -	Iodure de méthyle	:	160 g (1,12 mole)
	Magnésium	:	27 g (1,12 mole)
	Epoxy-3,4 méthyl-3 butène-1	:	84 g (1,0 mole)

Nous avons recueilli 71 g d'un liquide incolore (Rdt = 70 %) qui est ensuite distillé à la colonne à bande tournante pour séparer les deux alcools isomères :

Fraction (A) - Méthyl-3 pentène-4 ol-2 $C_6H_{12}O$.



Liquide incolore ; Rdt = 37 % ; Eb₁₆ = 39° ; Eb₇₆₀ = 125-127° ;
 $n_D^{25} = 1,4295$; $d_4^{25} = 0,840$; R. M. Calc. 30,96 ; Obs. 31,38.

Analyse $C_6H_{12}O$: Calc. % : C 71,95 H 12,08
Tr. : 71,84 12,14.

Ester dinitro-3,5 benzoïque - Poudre blanche (alcool) ; F = 43-44°
(bain de mercure).

Analyse $C_{13}H_{14}O_6N_2$: Calc. % : N 9,52 ; Tr. % : 9,55.

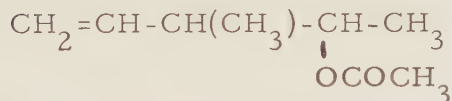
Bibliographie - OU KIUN HOUO (44) et ROBERTS (45) donnent respecti-
vement pour cet alcool :

Eb = 125-126° ; $d_4^{22} = 0,8429$; $n_D^{22} = 1,4326$.

Eb = 126-128° ; $n_D^{20} = 1,4315$.

Dinitro-3,5 benzoate - F = 44 - 45,5°.

Acétoxy-2 méthyl-3 pentène-4 $C_8H_{14}O_2$.



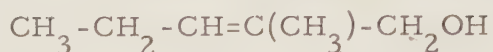
Chauffage à reflux pendant 3 heures dans l'anhydride acé-
tique en présence de traces d'acide sulfurique. Liquide incolore,

Eb₁₁ = 42° ; $d_4^{25} = 0,881$; $n_D^{25} = 1,415$; R. M. Calc. 40,33 ;
Obs. 40,41.

Analyse $C_8H_{14}O_2$: Calc. % : C 67,57 H 9,93
Tr. : 67,75 9,92.

Nota - Le fait que cet alcool résiste à l'oxydation par le bioxyde de
manganèse confirme sa structure β-éthylénique.

Fraction (B) - Méthyl-2 pentène-2 ol-1 $C_6H_{12}O$.



Liquide incolore ; Rdt = 29 % ; Eb₁₆ = 63-65° ; d₄²⁵ = 0,851
n_D²⁵ = 1,4435 ; R. M. Calc. 30,96 ; Obs. 31,36.

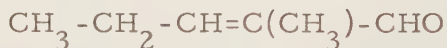
Analyse $C_6H_{12}O$: Calc. % : C 71,95 H 12,08
Tr. : 71,65 11,71.

Ester dinitro-3,5 benzoïque - Paillettes blanches (alcool) ; F = 60-61° ;
(bain de mercure).

Analyse $C_{13}H_{14}O_6N_2$: Calc. % : N 9,52 ; Tr. % : 9,59.

Bibliographie - Cet alcool décrit par GUILLEMONAT (4) a été
précédemment obtenu : voir pages 18 et 42.

Méthyl-2 pentène-2 al-1



L'oxydation par le bioxyde de manganèse, en suspension dans
l'éther, de l'alcool précédent a permis d'obtenir cet aldéhyde dont la
dinitro-2,4 phénylhydrazone correspond à celle décrite dans la littéra-
ture : (46, 47, 48).

Dinitro-2,4 phénylhydrazone - Paillettes rouges (éthanol) ; F = 159-
160° (bain de mercure).

Analyse $C_{12}H_{14}O_4N_4$: Calc. % : C 51,79 H 5,07 N 20,13
Tr. : 51,71 5,16 19,92.

ALLEN (46), MORGAN (47), HAUSERMANN (48) donnent pour
cette dinitro-2,4 phénylhydrazone respectivement :

F = 159° ; F = 160-161° ; F = 158-159°.

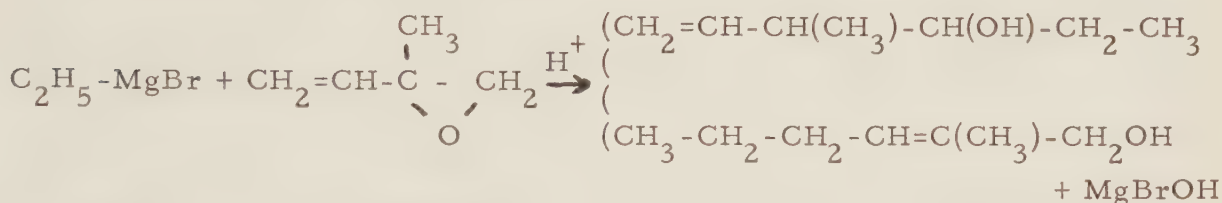
Etude spectrographique ultra-violette de la dinitro-2,4 phénylhydrazone

La dinitro-2,4 phénylhydrazone du méthyl-2 pentène-2 al-1
en solution dans le chloroforme (10 mg/l) a été étudiée sur un spectro-
photomètre BECKMAN DK 2 A et présente une absorption maximale
à 370 mμ $\epsilon_\lambda = 29.000$.

Ces valeurs pour l'absorption maximale et le coefficient d'extinction molaire, ainsi que la couleur rouge caractéristique de ce dérivé, correspondent bien à la dinitro-2,4 phénylhydrazone d'un composé carbonylé α -éthylénique (51) (52).

(Voir Spectre (E) page 124).

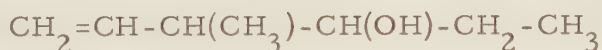
II - CONDENSATION DU BROMURE D'ETHYLMAGNESIUM



<u>Réactifs</u> -	Bromure d'éthyle	: 120 g (1,10 moles)
	Magnésium	: 27 g (1,10 moles)
	Epoxy-3,4 méthyl-3 butène-1	: 88 g (1,05 moles)

On obtient 78 g d'un liquide incolore (Rdt = 68 %) qui sont distillés à la colonne à bande tournante et séparés en deux fractions principales :

Fraction A - Méthyl-4 hexène-5 ol-3 $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}$



Liquide incolore ; Rdt = 41 % ; $\text{Eb}_{10} = 42-44^\circ$; $\text{Eb}_{760} = 140-41^\circ$;
 $d_4^{25} = 0,841$; $n_D^{25} = 1,435$; R. M. Calc. 35,58 ; Obs. 35,43.

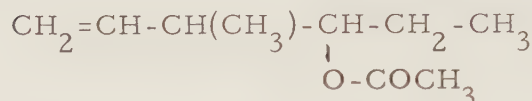
Analyse $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}$: Calc. % : C 73,63 H 12,36
 Tr. : 73,70 12,40.

Ester dinitro-3,5 benzoïque - Poudre blanche (éthanol) ; F = 49-50°
 (bain de mercure).

Analyse $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{O}_6\text{N}_2$: Calc. % : N 9,09 ; Tr. % : 9,07.

Bibliographie - OU KIUN HOUE (44) donne pour cet alcool : $\text{Eb} = 140-141^\circ$; $d_4^{25} = 0,8452$; $n_D^{22} = 1,4365$.

Acétoxy-3 méthyl-4 hexène-5 $C_9H_{16}O_2$



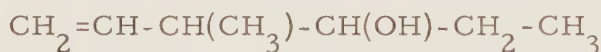
Liquide incolore ; $Eb_{11} = 53-54^\circ$; $d_4^{25} = 0,879$; $n_D^{25} = 1,421$;
R.M. Calc. 44,83 ; Obs. 45,02.

Analyse $C_9H_{16}O_2$: Calc. % : C 69,19 H 10,32
Tr. : 68,87 10,07.

Nota - Le méthyl-4 hexène-5 ol-3 résiste à l'oxydation par le bioxyde de manganèse ce qui confirme sa structure β -éthylénique.

Spectre de résonance magnétique nucléaire. (Voir spectre (C) page 120).

Nous avons étudié à 50 mégacycles/Sec. , en solution dans CCl_4 , le spectre de RMN du méthyl-4 hexène-5 ol-3 :



Les déplacements chimiques δ sont donnés en ppm.

- à 2,5 ppm - le proton dû à l'hydroxyle (singlet)
- à 3,7 ppm - un proton dû au carbone porteur de l'hydroxyle (quadruplet)
- à 5,7 ppm - deux protons éthyléniques dus au CH_2 éthylénique (doublet) ($J = 7,4$ cps).
- à 6,35 ppm - un proton éthylénique dû au CH dans le groupement vinylique (quadruplet) ($J = 8,2$ cps).

Fraction B - Méthyl-2 hexène-2 ol-1 $C_7H_{14}O$



Liquide incolore ; Rdt = 13 % ; $Eb_{10} = 66 - 68^\circ$; $d_4^{25} = 0,854$;
 $n_D^{25} = 1,448$; R.M. Calc. 35,88 ; Obs. 35,80.

Analyse $C_7H_{14}O$: Calc. % : C 73,63 H 12,36
Tr. : 73,79 12,16.

Bibliographie - Nous avons déjà préparé cet alcool (voir page 21).

Ester dinitro-3,5 benzoïque - Poudre blanche (éthanol) ; F = 41-42° (bain de mercure).

Analyse $C_{14}H_{16}O_6N_2$: Calc. % : C 9,09 ; Tr. % : 9,06.

Méthyl-2 hexène-2 al-1



Le méthyl-2 hexène-2 al-1 est obtenu par oxydation de l'alcool précédent par le bioxyde de manganèse ; nous en avons préparé la dinitro-2,4 phénylhydrazone :

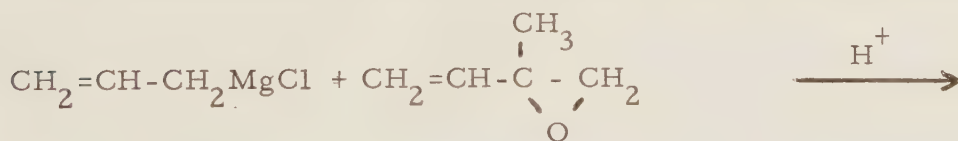
Dinitro-2,4 phénylhydrazone - Paillettes rouges (éthanol) ; F = 150-151° (bain de mercure).

Analyse $C_{13}H_{16}O_4N_4$: Calc. % : C 53,41 H 5,52 N 19,16
Tr. : 53,24 5,73 19,09.

Etude spectrographique ultraviolette de la dinitro-2,4 phénylhydrazone.

En solution dans le chloroforme (9,4 mg/litre) : absorption maximale à 370 mμ ; $\epsilon_{\lambda} = 28.000$ (Spectre (F) page 124).

III - CONDENSATION DU CHLORURE D'ALLYLMAGNESIUM.



Réactifs - Chlorure d'allyle : 65 g (0,86 mole)
Magnésium : 21 g (0,86 mole)
Epoxy-3,4 méthyl-3 butène-1 : 60 g (0,72 mole)

Méthyl-3 heptadiène-1,6 ol-4 $C_8H_{14}O$



Cet alcool, chromatographiquement pur, résiste à l'oxydation par le bioxyde de manganèse en solution dans l'éther anhydre, ce qui confirme sa structure β -éthylénique.

Liquide incolore ; Rdt = 39 % ; $Eb_{13} = 66-67^\circ$; $d_4^{25} = 0,868$; $n_D^{25} = 1,4565$; R. M. Calc. 39,73 ; Obs. 39,55.

Analyse $C_8H_{14}O$: Calc. % : C 76,14 H 11,18
Tr. : 76,29 11,18.

En essayant de préparer l'ester dinitro-3,5 benzoïque, nous n'avons obtenu qu'une huile incristallisable.

Méthyl-3 heptanol-4 $C_8H_{18}O$.



L'hydrogénation sur nickel Raney, dans l'alcool éthylique, du méthyl-3 heptadiène-2,6 ol-4, conduit au méthyl-3 heptanol-4 ;

Liquide, $Eb_{12} = 69-71^\circ$; $Eb_{760} = 170^\circ$; $d_4^{25} = 0,835$; $n_D^{25} = 1,433$; R. M. Calc. 40,95 ; Obs. 40,52.

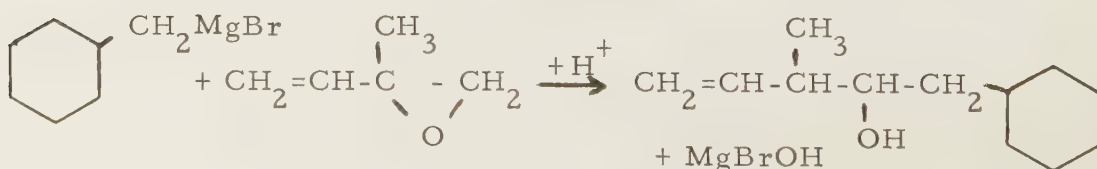
Analyse $C_8H_{18}O$: Calc. % : C 73,78 H 13,92
Tr. : 73,71 13,78.

Ester dinitro-3,5 benzoïque - Paillettes blanches (éthanol) ; F = 38-39° (bain de mercure).

Analyse $C_{15}H_{20}O_6N_2$: Calc. % : N 8,64 ; Tr. % : 8,59.

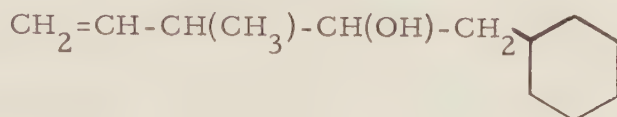
Bibliographie - GLACET (50) donne pour cet alcool : $Eb_{12} = 68-69^\circ$; $d_D^{17} = 0,8314$; $n_D^{17} = 1,4302$.

IV - CONDENSATION DU BROMURE DE METHYLCYCLOHEXYL-MAGNESIUM.



Réactifs - Bromure de méthylcyclohexyle : 170 g (0,96 mole)
Magnésium : 23 g (0,96 mole)
Epoxy-3,4 méthyl-3 butène-1 : 76 g (0,90 mole)

Cyclohexyl-1 méthyl-3 pentène-4 ol-2 $C_{12}H_{22}O$.



Liquide incolore ; Rdt = 68 % ; Eb₁ = 92-93° ; d₄²⁵ = 0,907 ; n_D²⁵ = 1,474 ; R.M. Calc. 56,47 ; Obs. 56,56.

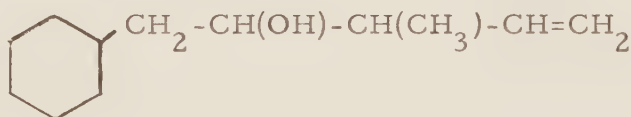
Analyse $C_{12}H_{22}O$: Calc. % :	C	79,06	H	12,16
Tr.	:	78,86		11,98.

Nota - Cet alcool, chromatographiquement pur, résiste à l'oxydation par le bioxyde de manganèse en solution dans l'éther, ce qui confirme sa structure β -éthylénique.

Ester dinitro-3,5 benzoïque - Poudre blanche (éthanol) ; F = 69-70°
(bain de mercure).

Analyse $C_{19}H_{24}O_6N_2$: Calc. % : N 7,44 ; Tr. % : 7,55.

Spectre de résonance magnétique nucléaire.



Le spectre RMN (voir spectre (D), page 120) du cyclohexyl-1-méthyl-3 pentène-4 ol-1, étudié à 50 mégacycles/sec., en solution dans le tétrachlorure de carbone (les déplacements chimiques δ sont donnés en ppm) présente :

entre 1,2 et 1,7 ppm : quatorze protons dus aux protons aliphatiques
et cyclaniques (multiplet : J : 6 cps).

à 2,2 ppm : le proton de l'hydroxyle (singlet)

à 3,5 ppm : le proton dû au - CH - porteur de l'hydroxyle (quadruplet
J = 5 cps)

à 5 ppm : les deux protons éthyléniques dus au groupement $\text{CH}_2=\text{C}$ -
(doublet)

à 5,4 ppm : le proton éthylénique du -CH- dans le groupement vinylique
(quadruplet : J = 6 cps).

ETUDE SPECTRALE INFRAROUGE

Nous avons étudié, avec un spectrographe PERKIN-ELMER ,
modèle 21, les alcools suivants :

Méthyl-3 pentène-4 ol-2	(Spectre X)
Méthyl-4 hexène-5 ol-3	(Spectre XI)
Méthyl-3 heptadiène-1, 6 ol-4	(Spectre XII)
Cyclohexyl-1 méthyl-3 pentène-4 ol-2	(Spectre XIII)

(voir pages 110-112).

Dans tous ces spectres, on peut observer les bandes caractéristiques de :

1) l'enchaînement vinylique $\text{CH}_2=\text{CH}-$

a) vibration de valence CH :

3025 cm^{-1} m (X) ; 3095 cm^{-1} f (XI) ; 3095 cm^{-1} f (XII) ; 3095 cm^{-1} f (XIII)

b) vibration de valence C=C :

1650 cm^{-1} FF (X) - 1650 cm^{-1} FF (XI) - 1640 cm^{-1} FF (XII) - 1640 cm^{-1} F (XIII).

c) déformation du CH_2 hors du plan :

910 cm^{-1} FF (X) - 910 cm^{-1} FF (XI) - 915 cm^{-1} FF (XII) - 915 cm^{-1} FF (XIII).

d) harmonique de la bande de déformation du CH_2 hors du plan :

1840 cm^{-1} f (X) - 1840 cm^{-1} f (XI) - 1840 cm^{-1} f (XIII).

e) déformation du CH hors du plan :

995 cm^{-1} FF (X) - 1000 cm^{-1} FF (XI) - 995 cm^{-1} FF (XII) - 1000 cm^{-1} FF (XIII).

2) de la fonction alcool secondaire β -éthylénique. (selon les travaux d'ARMAND 19).

a) vibration de valence du OH :

3400 cm^{-1} FF (X) - 3300 cm^{-1} FF (XI) - 3300 cm^{-1} FF (XII) -
 3300 cm^{-1} FF (XIII).

b) vibration de valence C-O :

1095 cm^{-1} FF (X) - 1095 cm^{-1} FF (XI) - 1100 cm^{-1} f (XII) -
 1090 cm^{-1} F (XIII).

c) bande associée de la bande C-O :

1045 cm^{-1} FF (X) - 1050 cm^{-1} FF (XI) - 1070 cm^{-1} FF (XII)
 1040 cm^{-1} F (XIII).

3) des déformations du CH dans l'enchaînement $-\overset{\text{H}}{\underset{|}{\text{C}}}-\text{CH}_3$:

1460 cm^{-1} F (X) - 1460 cm^{-1} F (XI) - 1450 cm^{-1} F (XII) -
 1450 cm^{-1} F (XIII).

1380 cm^{-1} F (X) - 1370 cm^{-1} F (XI) - 1380 cm^{-1} F (XII) - 1370 cm^{-1} F
(XIII).

4) Le spectre (XIII) présente deux bandes d'absorption à 965 cm^{-1} F
et 1000 cm^{-1} FF, dues au radical cyclohexyle

D'autre part, les spectres I.R. des :

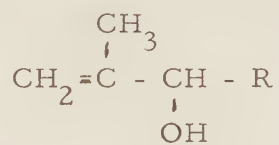
Méthyl-2 pentène-2 ol-1

Méthyl-2 hexène-2 ol-1

sont identiques à ceux obtenus précédemment (voir pages 27 et 28
et spectres (VII) et (VIII) page 108).

QUATRIEME CHAPITRE .

OBTENTION D'ALCOOLS α -ETHYLENIQUES PRIMAIRES
 α -METHYLES PAR TRANSPOSITION ALLYLPROPENYLIQUE
D'ALCOYLVINYL CARBINOLS DU TYPE :

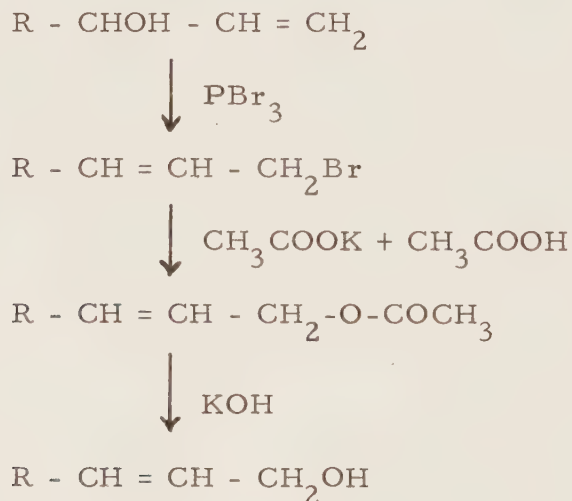


PREPARES A PARTIR DE LA METHACROLEINE .

CHAPITRE IV.

PARTIE THEORIQUE.

Les alcoylvinylcarbinols peuvent être transformés en β -alcoylallylcarbinols isomères par actions successives du tribromure de phosphore , d'un acétate alcalin et d'une base :



Cette propriété, observée pour la première fois par BOUIS (53) a été l'objet de nombreux travaux ; citons, en particulier, ceux de PREVOST (54), DELABY (55), GREDY (56).

MECANISME -

La transposition allylique résulte de la migration 1,3 d'un

substituant placé au voisinage d'une insaturation pendant que celle-ci subit une migration 2,1 :



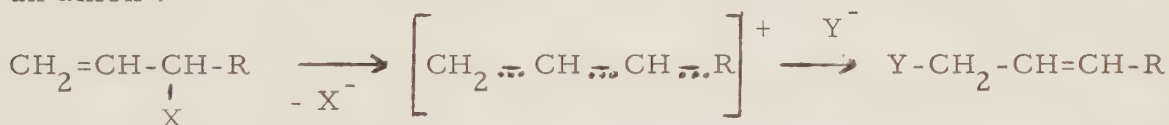
Ces anionotropies s'effectuent par différents mécanismes selon la structure et les conditions.

Plusieurs mécanismes ont, en effet, été proposés :

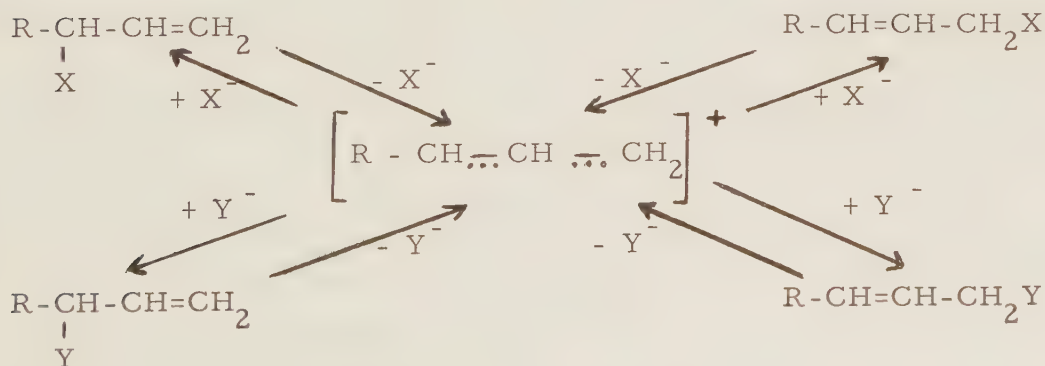
- homolytique (57)
- intramoléculaire SN_1 (58)
- transfert électronique circulaire (59),

mais il semble que les plus généralement admis sont :

1 - le mécanisme monomoléculaire (SN_1) de substitution nucléophile, dans lequel le carbocation formé par dissociation se recombine sous sa forme primitive ou sous sa forme mésomère avec un anion :



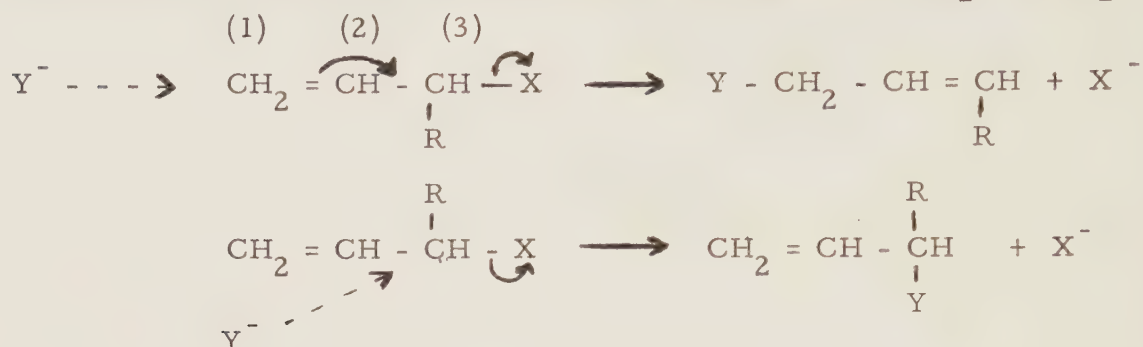
Paul de MAYO (60) propose un schéma très général tenant compte de la réversibilité de l'hétérolyse ainsi que des transpositions qui peuvent accompagner les réactions de substitution :



Le résultat final n'est conditionné que par les stabilités relatives des isomères.

2 - le mécanisme de substitution nucléophile bimoléculaire (SN₂')

Un composé allylique présente vis-à-vis d'un réactif nucléophile deux centres actifs (1) et (3) dus à la présence d'un groupement attracteur d'électrons en raison de la forte polarisabilité de la liaison π . Il y a donc deux réactions distinctes possibles et la composition du mélange final dépend des deux réactions compétitives : SN₂' et SN₂.

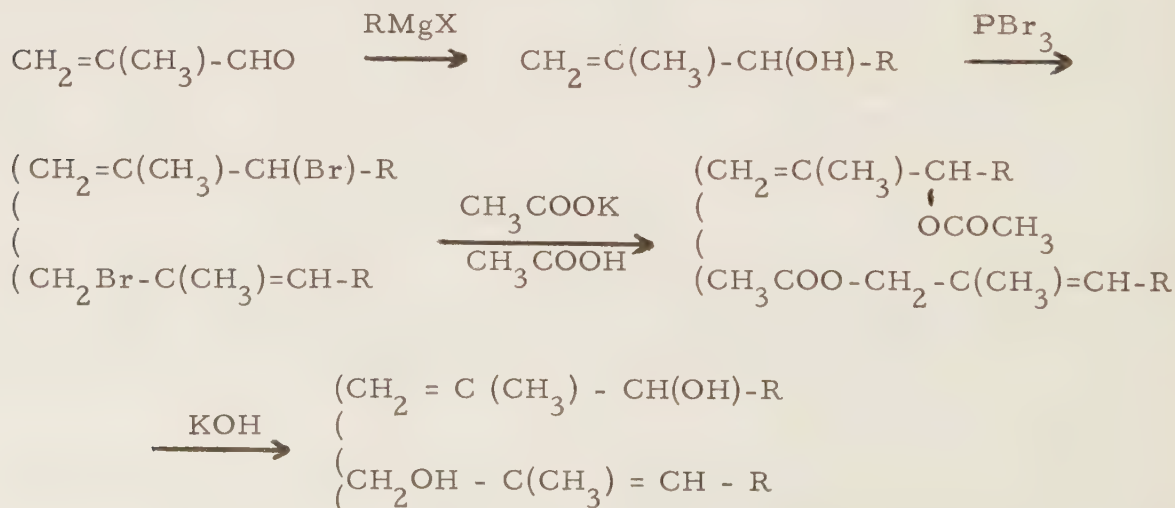


RESULTATS OBTENUS

Nous avons appliqué cette méthode à la préparation d'alcools primaires α -éthyléniques α -méthylés du type :

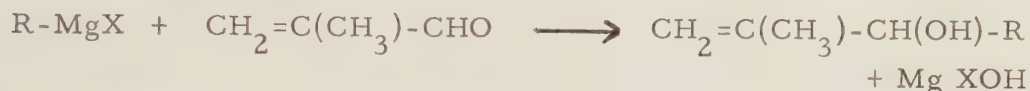


suivant la chaîne de réactions :



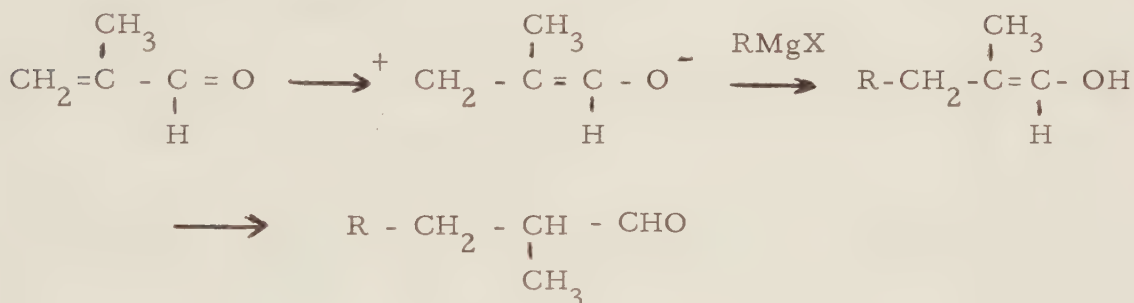
a) Préparation des alcools secondaires α -éthyléniques α -méthylés :

Nous avons utilisé la condensation sur la méthacroléine de différents halogénures d'alcoylmagnésium :



De telles condensations sont peu décrites dans la littérature ; cependant, CHINAVEA (61) a condensé la méthacroléine sur le dibromure d'éthynylmagnésium, SCHINZ (62) sur le bromure d'isohexénylmagnésium et le bromure d'isohexénylmagnésium, et BRUSON (63) sur le bromure d'éthylmagnésium.

La réaction se fait avec un bon rendement et conduit au seul alcool α -éthylénique secondaire, comme l'ont montré les chromatographies en phase gazeuse des produits bruts de condensation, sans formation d'aldéhyde saturé, par addition sur le système conjugué, suivant le processus indiqué par STEVENS (64) :



b) Transposition allylique

L'action du tribromure de phosphore dans l'éther de pétrole et en présence de pyridine suivant le mode opératoire indiqué par J. COLONGE et R. DAVID (65) sur l'alcool α -éthylénique secondaire, conduit, sans doute (66), à un mélange de deux bromures isomères que nous n'avons jamais isolés en raison de leur fragilité.

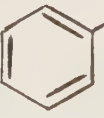
L'acétolyse par l'acétate de sodium dans l'acide acétique est susceptible également de s'accompagner de transposition allylique.

Seule, la saponification par une base forte a lieu ordinairement sans transposition (59).

Nous avons obtenu en fin d'opération un mélange d'alcools isomères α -éthyléniques primaire et secondaire dont les pourcentages ont été mesurés par chromatographie en phase gazeuse.

La séparation des isomères a été obtenue par distillation à la colonne à bande tournante.

Le tableau suivant résume les résultats obtenus :

R	Composés obtenus	Pourcentages
C_2H_5	$CH_3-CH_2-\overset{\overset{CH_3}{ }}{CH=C}-CH_2OH$ $CH_3-CH_2-\underset{\underset{OH}{ }}{CH}-\overset{\overset{CH_3}{ }}{C}=CH_2$	80 % 20 %
C_3H_7	$CH_3-CH_2-CH_2-\overset{\overset{CH_3}{ }}{CH=C}-CH_2OH$ $CH_3-CH_2-CH_2-\underset{\underset{OH}{ }}{CH}-\overset{\overset{CH_3}{ }}{C}=CH_2$	78 % 22 %
 -CH ₂ -CH ₂	$\text{Benzene ring}-CH_2-CH_2-\overset{\overset{CH_3}{ }}{CH=C}-CH_2OH$ $\text{Benzene ring}-CH_2-CH_2-\underset{\underset{OH}{ }}{CH}-\overset{\overset{CH_3}{ }}{C}=CH_2$	36 % 64 %
 -CH ₂ -CH ₂	$\text{Cyclohexane ring}-CH_2-CH_2-\overset{\overset{CH_3}{ }}{CH=C}-CH_2OH$ $\text{Cyclohexane ring}-CH_2-CH_2-\underset{\underset{OH}{ }}{CH}-\overset{\overset{CH_3}{ }}{C}=CH_2$	50 % 50 %

PARTIE EXPERIMENTALE.

I - PREPARATION DES MATIERES PREMIERES.

Bromure de l'alcool cyclohexyléthylique.

Préparé par hydrogénation sous pression (150 kg) à 150°, en solution dans l'alcool et sur catalyseur Adams, de l'alcool phényl-éthylique (Rdt = 60 %), puis par action de l'acide bromhydrique azéotrope (Rdt = 88 %) suivant le mode opératoire de LEE (68).

II - CONDENSATION SUR LA METHACROLEINE DES HALOGENURES

D'ALCOYLMAGNESIUM :



Mode opératoire général - La solution étherée de l'halogénure d'alcoyl-magnésium est préparée de la façon habituelle. Quand la réaction est complète, on coule la méthacroléine, fraîchement distillée, diluée de son volume d'éther anhydre, en agitant et en refroidissant énergiquement ; on chauffe à reflux pendant quelques heures et on laisse pendant une nuit au repos. Après hydrolyse, on effectue les traitements habituels.

a) Méthyl-2 pentène-1 ol-3 $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}$.



<u>Réactifs</u> - Bromure d'éthyle	:	120 g (1,1 moles)
Magnésium	:	27 g (1,1 moles)
Méthacroléine	:	70 g (1 mole)

Liquide incolore ; Rdt = 57 % ; $\text{Eb}_{15} = 41-42^\circ$; $d_4^{25} = 0,847$;
 $n_D^{25} = 1,430$; R. M. Calc. 30,96 , Obs. 30,57.

Analyse $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}$:	Calc. % :	C	71,95	H	12,08
	Tr.	:	71,66		11,81.

Acétoxy-3 méthyl-2 pentène-1 $C_8H_{14}O_2$.

Liquide incolore ; $Eb_{13} = 46-48^\circ$; $d_4^{25} = 0,892$; $n_D^{25} = 1,421$;
R. M. Calc. 40,33 ; Obs. 40,40.

Analyse $C_8H_{14}O_2$: Calc. % : C 67,57 H 9,93
Tr. : 67,71 10,11.

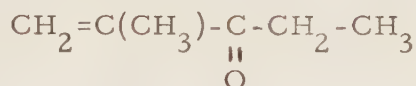
Ester dinitro-3,5 benzoïque - Paillettes blanches (éthanol) ; F = 52-53° ;
(bain de mercure).

Analyse $C_{13}H_{16}O_6N_2$: Calc. % : N 9,52 ; Tr. % : 9,70.

Nota - Le méthyl-2 pentène-1 ol-3, son acétate et son ester dinitro-3,5 benzoïque ont déjà été obtenus (voir pages 17 et 40).

Les spectres I. R. sont identiques (voir pages 26 - 41 et spectre (III), page 104).

Méthyl-2 pentène-1 one-3



L'oxydation par le bioxyde de manganèse en solution étherée, a conduit à une cétone α -éthylénique dont la dinitro-2,4 phénylhydrazone est identique à celle décrite par HART (69).

Dinitro-2,4 phénylhydrazone - Paillettes rouges (éthanol) ; F = 147-148° (bain de mercure).

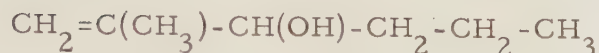
Analyse $C_{12}H_{14}O_6N_4$: Calc. % : C 51,79 H 5,07 N 20,13
Tr. : 51,97 5,27 20,24.

HART (69) donne : F = 147-148°.

Spectre Ultra-violet de la dinitro-2,4 phénylhydrazone.

Le spectre ultra-violet de cette dinitro-2,4 phénylhydrazone (spectre (G), page 125), en solution dans le chloroforme (11,3 mg/l) présente une absorption maximale à 370 m μ avec $\sum_{\lambda} = 28.000$.

b) Méthyl-2 hexène-1 ol-3 $C_7H_{14}O$.



Réactifs - Chlorure de propyle : 87 g (1,1 moles)
 Magnésium : 27 g (1,1 moles)
 Méthacroléine : 70 g (1 mole)

Liquide incolore ; Rdt = 62 % ; $Eb_{13} = 55^\circ$; $d_4^{25} = 0,840$;
 $n_D^{25} = 1,433$; R.M. Calc. 35,52 ; Obs. 35,40.

Analyse $C_7H_{14}O$: Calc. % : C 73,63 H 12,36
 Tr. : 73,68 12,45.

Acétoxy-3 méthyl-2 hexène-1 $C_9H_{16}O_2$

Liquide incolore ; $Eb_{14} = 62-63^\circ$; $d_4^{25} = 0,880$; $n_D^{25} = 1,423$;
 R.M. Calc. 44,83 ; Obs. 45,18.

Analyse $C_9H_{16}O_2$: Calc. % : C 69,19 H 10,33
 Tr. : 69,38 10,45.

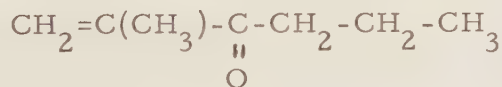
Ester dinitro-3,5 benzoïque - Paillettes blanches (éthanol) ; F = 38-39°
 (bain de mercure).

Analyse $C_{14}H_{16}O_6N_2$: Calc. % : N 9,09 ; Tr. % : 9,17.

Nota - Le méthyl-2 hexène-1 ol-3, son acétate et son dinitro-3,5 benzoate ont déjà été obtenus : voir pages 20 et 39.

Spectre Infra-rouge - Le spectre I.R. est identique à celui des alcools obtenus par les précédentes méthodes : voir pages 26-40 et spectre (IV) page 106).

Méthyl-2 hexène-1 one-3



L'oxydation du méthyl-2 hexène-1 ol-3 par le bioxyde de manganèse en solution étherée conduit à une cétone α -éthylénique dont la dinitro-2,4 phénylhydrazone correspond à celle décrite par HART (69).

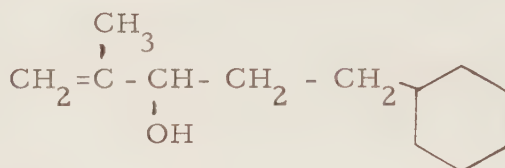
Dinitro-2,4 phénylhydrazone - Paillettes rouges (éthanol) ; F = 157-158° (bain de mercure).

Analyse $C_{13}H_{16}O_6N_4$: Calc. % : C 53,41 H 5,52 N 19,16
Tr. : 53,29 5,51 19,19.

HART (69) donne : F = 156-157°.

Spectre U.V. de la dinitro-2,4 phénylhydrazone - En solution dans le chloroforme (13,4 mg/l) ; absorption maximale à 370 mμ ; $\epsilon_{\lambda} = 27.500$ (voir spectre (H) page 125).

c) Cyclohexyl-5 méthyl-2 pentène-1 ol-3 $C_{12}H_{22}O$.



Réactifs - Bromure de l'alcool cyclohexyléthylique : 210 g (1,1 moles)
Magnésium : 27 g (1,1 moles)
Méthacroléine : 70 g (1 mole)

Liquide incolore ; Rdt = 73 % ; Eb₃ = 104-105° ; $d_4^{25} = 0,911$;
 $n_D^{25} = 1,477$; R. M. Calc. 56,47 ; Obs. 56,51.

Analyse $C_{12}H_{22}O$: Calc. % : C 79,06 H 12,16
Tr. : 79,23 12,05.

Acétoxy-3 cyclohexyl-5 méthyl-2 pentène-1 $C_{14}H_{24}O_2$.

Liquide incolore ; Eb₁₄ = 134-135° ; $d_4^{25} = 0,930$; $n_D^{25} = 1,460$;
R. M. Calc. 65,84 ; Obs. 66,06.

Analyse $C_{14}H_{24}O_2$: Calc. % : C 74,95 H 10,78
Tr. : 75,25 10,75.

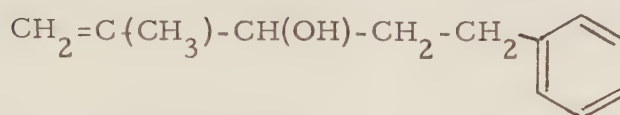
Ester dinitro-3,5 benzoïque - Poudre blanche (éthanol) ; F = 59-60° (bain de mercure).

Analyse $C_{19}H_{24}O_6N_2$: Calc. % : N 7,44 ; Tr. % : 7,44.

Nota - Le cyclohexyl-5 méthyl-2 pentène-1 ol-3, son acétate et son ester dinitro-3,5 benzoïque ont déjà été préparés (voir page 23).

Spectre Infra-rouge - Le spectre I. R. est identique à celui obtenu précédemment (voir page 26 et spectre (V), page 106).

d) Phényl-5 méthyl-2 pentène-1 ol-3 $C_{12}H_{16}O$.



Réactifs - Bromure de l'alcool phényléthylique : 202 g (1,10 moles)
 Magnésium : 27 g (1,10 moles)
 Méthacroléine : 70 g (1 mole)

Liquide incolore ; Rdt = 66 % ; $Eb_9 = 126-127^\circ$; $d_4^{25} = 0,974$;
 $n_D^{25} = 1,521$; R. M. Calc. 55,07 ; Obs. 55,12.

Analyse $C_{12}H_{16}O$: Calc. % : C 81,77 H 9,15
 Tr. : 82,00 9,04.

Acétoxy-3 phényl-5 méthyl-2 pentène-1. $C_{14}H_{18}O_2$.

Liquide incolore, $Eb_{11} = 138-140^\circ$; $d_4^{25} = 0,987$;
 $n_D^{25} = 1,496$; R. M. Calc. 64,44 ; Obs. 64,59.

Analyse $C_{14}H_{18}O_2$: Calc. % : C 77,03 H 8,31
 Tr. : 76,96 8,33.

L'ester dinitro-3,5 benzoïque est une huile incristallisable.

Spectre infra-rouge - Nous avons étudié le spectre I. R. du phényl-5 méthyl-2 pentène-1 ol-3 (voir spectre (XIV) page 112).

On peut observer :

1° - les bandes caractéristiques du noyau aromatique monosubstitué :
 3025 cm^{-1} F, 1610 cm^{-1} F, 1500 cm^{-1} F, 1150 cm^{-1} F
 1025 cm^{-1} FF, 750 cm^{-1} FF, 700 cm^{-1} FF.

2° - les bandes caractéristiques de l'enchaînement $\text{CH}_2 = \overset{|}{\text{C}} -$:

$3095 \text{ cm}^{-1} \text{ F}$, $1650 \text{ cm}^{-1} \text{ F}$, $1410 \text{ cm}^{-1} \text{ F}$, $895 \text{ cm}^{-1} \text{ FF}$.

3° - les bandes caractéristiques du groupement $\overset{|}{\text{C}} - \text{CH}_3$:

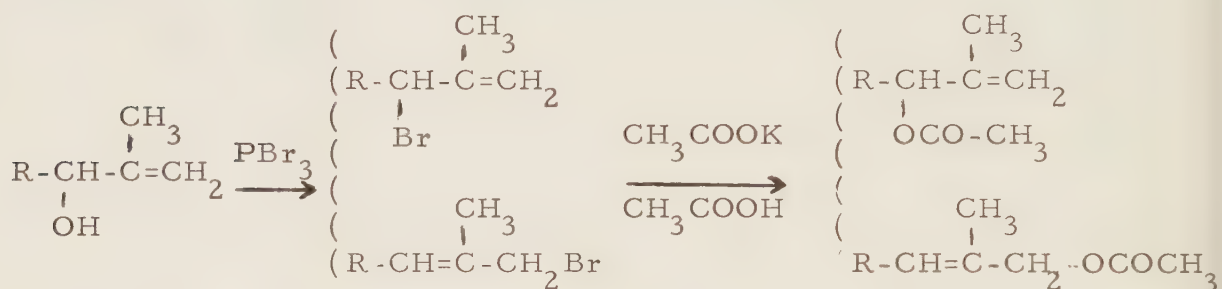
$1450 \text{ cm}^{-1} \text{ FF}$ et $1380 \text{ cm}^{-1} \text{ F}$.

4° - les bandes caractéristiques de la fonction alcool secondaire α -éthylénique :

$3300 \text{ cm}^{-1} \text{ FF}$, $1065 \text{ cm}^{-1} \text{ FF}$: vibration de valence de C-O

$1045 \text{ cm}^{-1} \text{ FF}$: bande associée.

III - TRANSPOSITION ALLYLPROPENYLIQUE.



Mode opératoire général - Dans un ballon tricol comportant une agitation, un thermomètre et une boule à brome, on verse le tribromure de phosphore et quelques gouttes de pyridine dans 400 cm^3 d'éther de pétrole.

On refroidit par un mélange glace-sel et, en agitant vigoureusement, on ajoute lentement une mole d'alcool éthylénique contenant le tiers de son poids de pyridine en solution dans 200 cm^3 d'éther de pétrole, de telle façon que la température reste inférieure à -5° . L'addition terminée, on maintient l'agitation en laissant la température revenir lentement à la normale. Après une nuit de repos, on filtre la solution étherée qui est lavée par de l'acide chlorhydrique dilué puis neutralisée par une solution de carbonate de sodium 10 %, enfin lavée à l'eau et séchée.

On chasse le solvant et on verse le résidu directement dans le mélange de 4 moles d'acétate de potassium anhydre pour 10 moles d'acide acétique et on chauffe pendant 3 heures à reflux. Un traitement à l'eau élimine l'acide acétique et l'acétate de potassium en excès, puis on neutralise et lave la fraction organique qui est séchée et distillée.

Par chromatographie en phase gazeuse sur le produit brut, il est possible de mesurer le pourcentage de transposition et les deux isomères sont ensuite séparés à la colonne à bande tournante.

a) Acétoxy-1 méthyl-2 pentène-2 $C_8H_{14}O_2$.



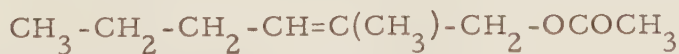
<u>Réactifs</u> -	Méthyl-2 pentène-1 ol-3	:	20 g (0,20 mole)
	Tribromure de phosphore	:	22 g (0,08 mole)
	Acide acétique	:	120 g (2 moles)
	Acétate de potassium	:	80 g (0,8 mole)

Produit brut : On obtient 14 g (Rdt = 50 %), contenant 78 % d'acétoxy-1 méthyl-2 pentène-2.

Liquide incolore ; Rdt = 39 % ; $Eb_{12} = 57-60^\circ$; $d_4^{25} = 0,890$; $n_D^{25} = 1,4295$; R.M. Calc. 40,33 ; Obs. 41,20.

Analyse $C_8H_{14}O_2$:	Calc. % :	C	67,57	H	9,93
	Tr.	:	67,50		9,92.

b) Acétoxy-1 méthyl-2 hexène-2 $C_9H_{16}O_2$.



<u>Réactifs</u> -	Méthyl-2 hexène-1 ol-3	:	37 g (0,32 mole)
	Tribromure de phosphore	:	35 g (0,13 mole)
	Acide acétique	:	200 g (3,3 moles)
	Acétate de potassium	:	128 g (1,3 moles)

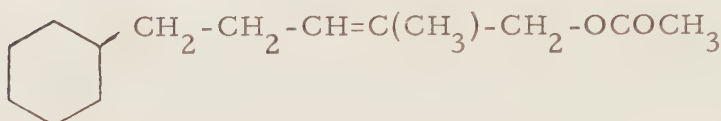
Produit brut : On obtient 31 g (Rdt = 63 %) contenant 80 % d'acétoxy-1 méthyl-2 hexène-2.

Liquide incolore ; Rdt = 50 % ; $Eb_{11} = 68-72^\circ$; $d_4^{25} = 0,900$;

$n_D^{25} = 1,4345$; R. M. Calc. 44,83 ; Obs. 45,23.

Analyse $C_9H_{16}O_2$: Calc. % : C 69,19 H 10,33
Tr. : 69,14 10,54.

c) Acétoxy-1 cyclohexyl-5 méthyl-2 pentène-2 $C_{14}H_{24}O_2$.



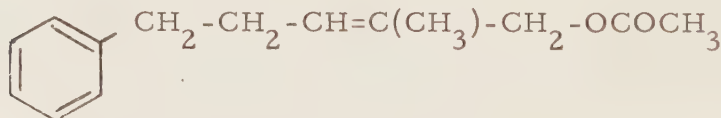
Réactifs -Cyclohexyl-5 méthyl-2 pentène-1 ol-3 : 91 g (0,5 mole)
Tribromure de phosphore : 54 g (0,2 mole)
Acide acétique : 300 g (5 moles)
Acétate de potassium : 196 g (2 moles)

Produit brut : On obtient 64 g (Rdt = 57 %) contenant 50 % d'acétoxy-1 cyclohexyl-5 méthyl-2 pentène-2.

Liquide incolore ; Rdt = 29 % ; Eb₁₁ = 137-139° ; $d_4^{25} = 0,927$;
 $n_D^{25} = 1,468$; R. M. Calc. 65,84 ; Obs. 67,26 .

Analyse $C_{14}H_{24}O_2$: Calc. % : C 75,82 H 10,79
Tr. : 75,79 10,73.

d) Acétoxy-1 phényl-5 méthyl-2 pentène-2 $C_{14}H_{18}O_2$.



Réactifs -Phényl-5 méthyl-2 pentène-1 ol-3 : 88 g (0,5 mole)
Tribromure de phosphore : 54 g (0,2 mole)
Acide acétique : 300 g (5 moles)
Acétate de potassium : 196 g (2 moles)

Produit brut : On obtient 55 g (Rdt = 50 %) contenant 36 % d'acétoxy-1 phényl-5 méthyl-2 pentène-2.

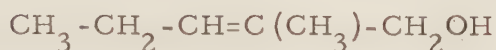
Liquide incolore ; Rdt = 18 % ; Eb₁₂ = 150-152° ; $d_4^{25} = 0,992$;
 $n_D^{25} = 1,506$; R. M. Calc. 64,44 ; Obs. 65,46.

Analyse $C_{14}H_{18}O_2$: Calc. % :	C	77,03	H	8,31
Tr. :		77,27		8,42.

IV - SAPONIFICATION DES ACETATES.



a) Méthyl-2 pentène-2 ol-1 $C_6H_{12}O$.



Liquide incolore ; Rdt = 90 % ; Eb₁₃ = 57-60° ; d₄²⁵ = 0,853 ; n_D²⁵ = 1,443 ; R. M. Calc. 31,22 ; Obs. 31,15.

Analyse $C_6H_{12}O$: Calc. % :	C	71,95	H	12,08
Tr. :		71,89		12,06.

Ester dinitro-3,5 benzoïque - Fines paillettes blanches (éthanol) ;
F = 65-66° (bain de mercure).

Analyse $C_{13}H_{14}O_6N_2$: Calc. % : N 9,52 ; Tr. % : 9,45.

Nota - Le méthyl-2 pentène-2 ol-1, son acétate et son dinitro-3,5 benzoate ont déjà été préparés de différentes façons (voir pages 18 - 42 - 54).

Les spectres I.R. sont identiques (voir pages 27 - 42 - 61 et spectre (VII) page 108).

b) Méthyl-2 hexène-2 ol-1 $C_7H_{14}O$.



Liquide incolore ; Rdt = 77 % ; $Eb_{13} = 72-74^{\circ}$; $d_4^{25} = 0,846$; $n_D^{25} = 1,447$; R. M. Calc. 35,85 ; Obs. 36,05.

Analyse $C_7H_{14}O$: Calc. % :	C	73,63	H	12,36
Tr. :		73,65		12,55.

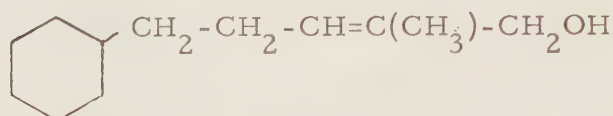
Ester dinitro-3,5 benzoïque - Poudre blanche (éthanol) ; F = 50-51° (bain de mercure).

Analyse $C_{14}H_{16}O_6N_2$: Calc. % : N 9,09 ; Tr. % : 9,18.

Nota - Cet alcool, son acétate et son dinitro-3,5 benzoate ont déjà été préparés dans les précédents chapitres (voir pages 21 et 56).

Spectre I.R. - Le spectre I.R. du méthyl-2 hexène-2 ol-1 est identique à celui obtenu par les précédentes méthodes (voir pages 27 - 61 et spectre (VIII) page 108).

c) Cyclohexyl-5 méthyl-2 pentène-2 ol-1 $C_{12}H_{22}O$.



Liquide incolore ; Rdt = 75 % ; Eb₅ = 122-124° ; d₄²⁵ = 0,916 ; n_D²⁵ = 1,484 ; R. M. Calc. 56,47 ; Obs. 56,85.

Analyse $C_{12}H_{22}O$: Calc. % : C 79,06 H 12,16
Tr. : 79,85 11,68.

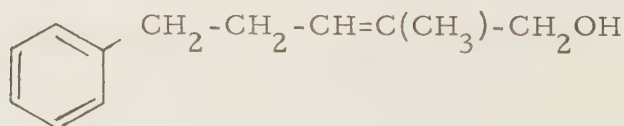
Ester dinitro-3,5 benzoïque - Paillettes blanches (éthanol) ; F = 92° (bain de mercure).

Analyse $C_{19}H_{24}O_6N_2$: Calc. % : N 7,44 ; Tr. % : 7,48.

Nota - Cet alcool, son acétate et son dinitro-3,5 benzoate ont déjà été obtenus (voir page 24).

Spectre I.R. - Le spectre I.R. est identique à celui obtenu par oxydation par l'anhydride sélénieux (voir page 27 et spectre (IX) page 108).

d) Phényl-5 méthyl-2 pentène-2 ol-1 $C_{12}H_{16}O$.



Liquide incolore ; Rdt = 90 % ; Eb₅ = 121-122° ; d₄²⁵ = 0,978 ;
n_D²⁵ = 1,529 ; R.M. Calc. 55,07 ; Obs. 55,52.

Analyse C₁₂H₁₆O : Calc. % : C 81,77 H 9,15
Tr. : 81,91 9,15.

Ester dinitro-3,5 benzoïque - Cristaux jaunâtres (éthanol) ; F = 86°
(bain de mercure).

Analyse C₁₉H₁₈O₆N₂ : Calc. % : N 7,62 ; Tr. % : 7,48.

Spectre Infra-rouge - Le spectre Infra-Rouge du phényl-5 méthyl-2
pentène-2 ol-1 présente les bandes caractéristiques :

1° - du noyau aromatique monosubstitué :

3025 cm⁻¹ FF - 1610 cm⁻¹ F - 1500 cm⁻¹ FF - 1150 cm⁻¹ f -
1025 cm⁻¹ FF - 750 cm⁻¹ FF - 700 cm⁻¹ FF.

2° - de la double liaison trisubstituée : >CH=C<

1660 cm⁻¹ f - 900 cm⁻¹ F - 850 cm⁻¹ F.

3° - du groupement : $\text{>C(CH}_3\text{)-}$

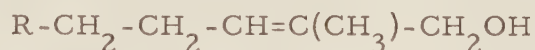
1450 cm⁻¹ FF - 1380 cm⁻¹ FF.

4° - de la fonction alcool primaire α-éthylénique : 3300 cm⁻¹ FF ,
bande C=O : 1010 cm⁻¹ FF et bande associée : 1070 cm⁻¹ FF.

(voir spectre (XV) page 112).

CONCLUSIONS GENERALES DE LA PREMIERE PARTIE.

Pour la préparation d'alcools α -éthyléniques primaires α -méthylés de structure :



la méthode d'oxydation par l'anhydride sélénieux des hydrocarbures correspondants, paraît difficilement généralisable, en raison des mauvais rendements, de la formation simultanée d'alcools α -éthyléniques primaire et secondaire, des difficultés de purification et de la préparation des hydrocarbures éthyléniques qui devient longue et délicate dès que le radical R se complique.

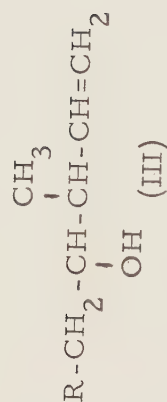
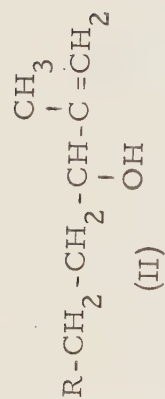
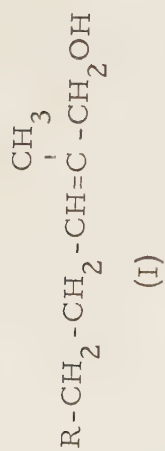
Il en est de même pour les deux méthodes utilisant l'isoprène comme matière première qui conduisent, pour la première, avec un mauvais rendement, à l'alcool α -éthylénique secondaire, plus facilement accessible par condensation d'organomagnésiens mixtes sur la méthacroléine, et pour la seconde, surtout à des alcools secondaires β -éthyléniques dès que la chaîne se complique.

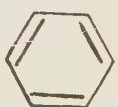
Il semble donc que la dernière méthode, utilisant la transposition allylpropénylique d'alcoylvinylcarbinols, obtenus à partir de la méthacroléine, soit la plus intéressante, bien que la transposition soit incomplète. C'est pourquoi, nous avons essayé de l'utiliser dans la série de l' α -santalol.

Le tableau suivant résume les résultats obtenus.

Le rendement global est calculé :

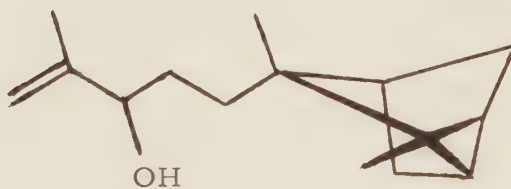
Méthode par SeO_2 : à partir des hydrocarbures éthyléniques (2 réactions)
1ère méthode par l'isoprène : à partir de l'oxyde d'isoprène (5 réactions)
2ème méthode par l'isoprène : à partir de l'oxyde d'isoprène (1 réaction)
Méthode par la méthacroléine : à partir de la méthacroléine (4 réactions).



R	Oxydation par SeO ₂		1 ^e méthode isoprène		2 ^e méthode isoprène		à partir de la méthacroléine	
	Alcool	Rdt % page	Alcool	Rdt % page	Alcool	Rdt % page	Alcool	Rdt % page
H	(I)	20 18	(I)	2 42	(I)	33 54	(I)	16 77
	(II)	10 17	(II)	7 40	(III)	43 53	(II)	4 75
CH ₃	(I)	25 21			(I)	17 56	(I)	24 77
	(II)	10 20	(II)	8 39	(III)	51 55	(II)	7 75
	(I)	15 24					(I)	15 78
	(II)	13 23			(III)	62 59	(II)	15 76
	(II)	22 25						
							(I)	11 79
							(II)	18 76
CH ₂ =CH					(III)	39 57		

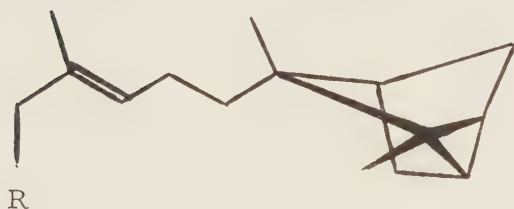
DEUXIEME PARTIE.

SYNTHESE D'UN NOUVEL ALCOOL SESQUITERPENIQUE
ISOMERE ALLYLIQUE DE L' α -SANTALÔL :
LE (+)-(TRICYCLENYL- π)-4 METHYL-2 BUTENE-1 OL-3 .



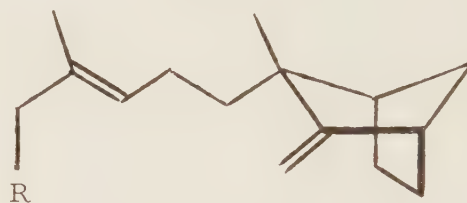
PARTIE THEORIQUE.

L' α -santalol (I), le β -santalol (II) et les hydrocarbures éthyléniques correspondants : l' α -santalène (III) et le β -santalène (IV) sont les principaux constituants de l'essence du bois de santal.



(I) R = OH

(III) R = H



(II) R = OH

(IV) R = H

Les deux alcools isomères (I) et (II), difficiles à séparer ont été étudiés par de nombreux auteurs et SIMONSEN (70), dans une bibliographie récente, énumère les différentes réactions de dégradation qui ont permis l'établissement de leurs structures.

Par ailleurs, quelques synthèses ont été réalisées dans cette série et confirment les formules proposées.

I - SEPARATION DES DEUX ALCOOLS α -ETHYLENIQUES ISOMERES.

La séparation de ces deux alcools sesquiterpéniques n'a pas été sans difficultés et parmi les principales méthodes utilisées, signalons :

- les distillations répétées en atmosphère carbonique (71) (72),
- les sels de strychnine des phtalates acides (74),
- la chromatographie en phase gazeuse (75) (76).

Les constantes physiques actuellement admises sont les suivantes (71) (72) (75) :

Santalol	Eb	d_{25}^{25}	n_D^{25}	$[\alpha]_{5460}$	$[\alpha]_{5780}$
α	166-167°/14 mm 148°/5 mm	0,9770	1,5017	+ 10°3	+ 9°02
β	177-178°/17 mm 157°/5 mm	0,9717	1,5100	- 87°1	- 76°1

Sels de strychnine des phtalates acides (70) (72) :

Santalol	F	$[\alpha]_{5461}$
α	144-145°	- 5,62° (C_6H_6)
β	134-135°	- 37,5° (C_6H_6)

Allophanates :

α -santalol : F = 162-163°
 β -santalol : F = 159-160°.

II - STRUCTURES .

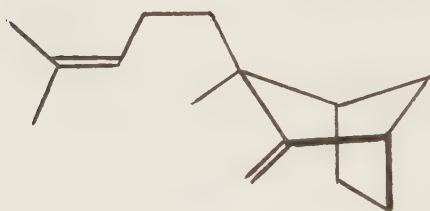
Les structures tricyclique (I) et bicyclique (II) pour l' α - et le β -santalol sont aujourd'hui admises et ont été établies :

- par ozonolyse
- par les mesures d'indice et de saturation (71)
- par les différentes réactions de dégradation (70) (81).

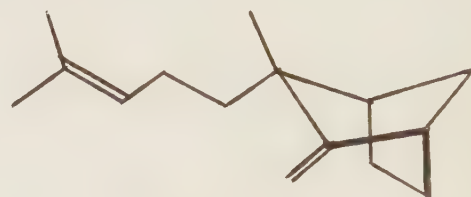
L'identité des squelettes carbonés a été prouvée par le raccordement des deux alcools isomères à un même composé, l'acide tétrahydrosantalylacétique (71) et par le passage de différents dérivés tricycliques aux dérivés bicycliques (77) (78) (79) (80).

SIMONSEN (84), par ailleurs, admet la possibilité d'un équilibre pour ces alcools, entre les formes isopropénylique et isopropylidénique.

Signalons enfin que la stéréochimie des santalols a été étudiée par OURISSON (82) et BRIEGER (83). Ce dernier a préparé notamment les d,1- β -santalène(A) et d,1-épi- β -santalène(B) parallèlement à COREY (86).



(A)

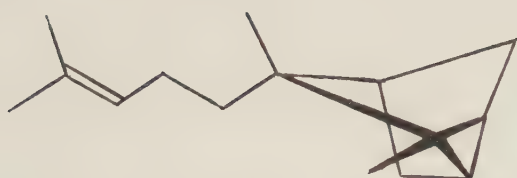


(B)

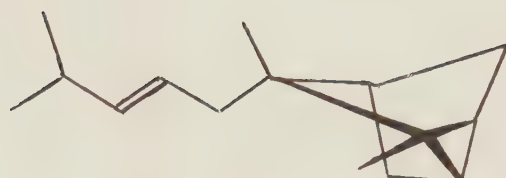
III - SYNTHESES EFFECTUEES DANS CETTE SERIE .

Quelques synthèses ont été réalisées dans cette série ; c'est ainsi que BHATTACHARYYA (72) (77) a préparé les α -santalol et β -santalol à partir de leurs produits de dégradation.

COREY (85) a préparé l' α -santalène (I) et le trans -
 $\Delta^{11,12}$ -iso- α -santalène (II) à partir du camphre.



(I)

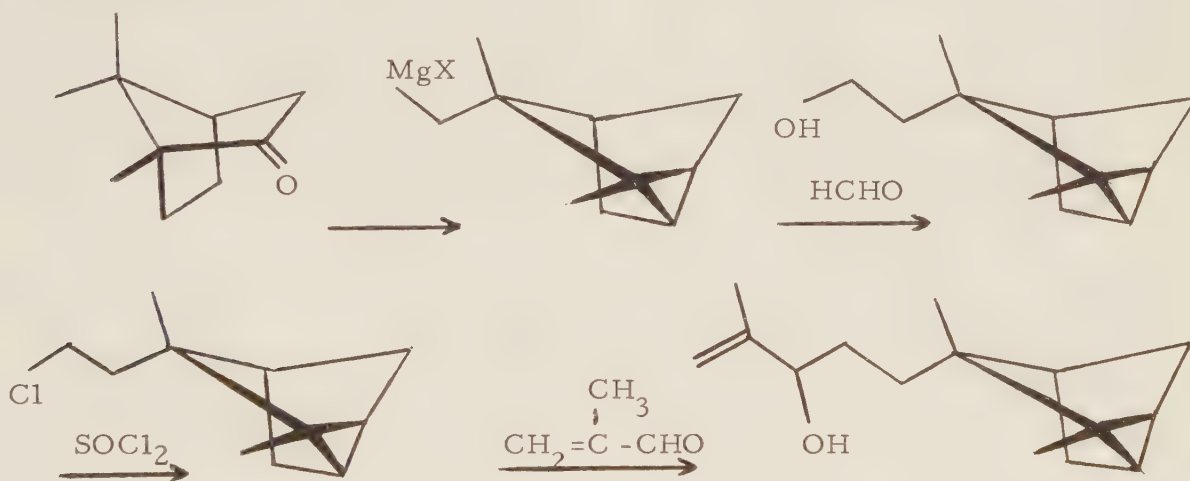


(II)

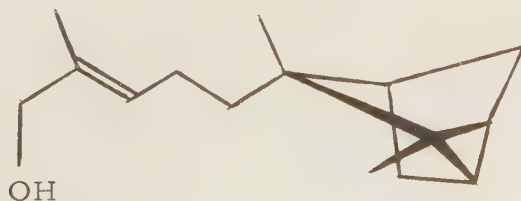
Le d,1- β -santalène et le d,1-épi- β -santalène ont été obtenus par COREY (86) à partir de la bicyclo [2,2,1] heptanone et par BRIEGER (83) qui utilise une synthèse diénique : géraniol + cyclopentadiène.

IV - RESULTATS OBTENUS.

Pour reconstituer la chaîne de l' α -santalol, nous nous proposons de condenser sur la méthacroléine un halogénure de norékasantalylmagnésium, préparé à partir du camphre, selon le schéma suivant :

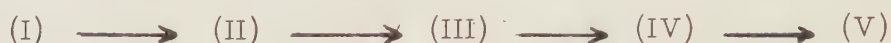


et d'envisager ensuite la transposition allylpropénylique sur le (tricyclicyl- π)-4 méthyl-2 butène-1 ol-3, en utilisant la méthode étudiée précédemment qui devait conduire à l' α -santalol :



a) Préparation du (-)-Bromo- π -tricyclène.

Nous avons utilisé ici la méthode de COREY (85) à partir du (+) camphre en suivant la chaîne de réactions :



(voir tableau, page 89).

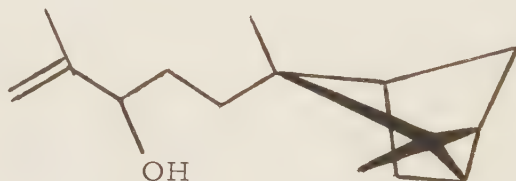
b) Préparation du (+)-Norékasantalol.

La condensation du bromure de tricyclénylmagnésium sur le formaldéhyde ne nous a pas donné les résultats attendus, du fait de l'importance de la réaction de duplication de WURTZS (85) qui conduit au bitricyclényl- π , et nous avons dû, pour préparer cet alcool, utiliser la suite de réaction :



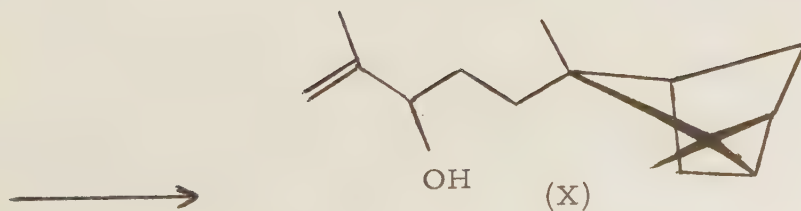
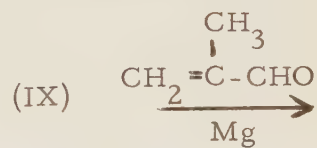
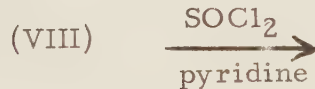
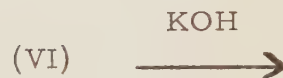
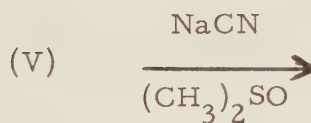
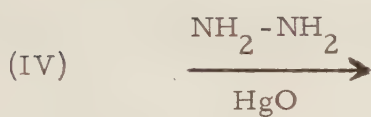
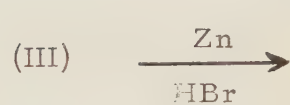
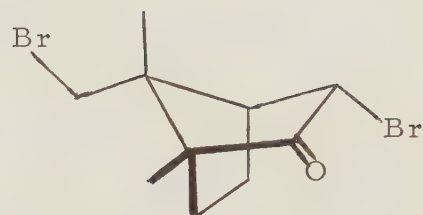
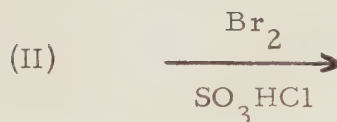
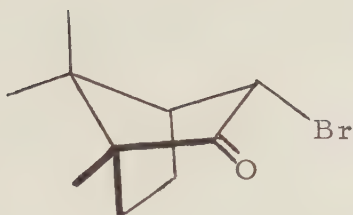
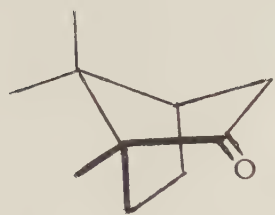
c) Préparation du (+)-(tricyclényl- π)-4 méthyl-2 butène-1 ol-3.

Malgré les mauvais rendements de la transformation en (+)- chlorure de norékasantalyle et de la condensation du chlorure de norékasantalylmagnésium sur la méthacroléine, nous avons obtenu le (+)-(tricyclényl- π)-4 méthyl-2 butène-1 ol-3 sans observer la formation du produit de duplication :



Nota - En raison de la grande facilité d'ouverture du cycle d'ordre 3 (93), catalysée par les acides, des tricyclènes π -substitués, nous n'avons pas pu utiliser la méthode de transposition décrite plus haut, par action du mélange acide acétique et acétate de potassium sur les bromures isomères, obtenus par action de PBr_3 sur l'alcool secondaire α -éthylénique.

Une tentative d'hydrolyse par la potasse hydroalcoolique des chlorures isomères, obtenus par action du chlorure de thionyle en solution dans la pyridine, sur le (+)-(tricyclényl- π)-4 méthyl-2 butène-1 ol-3, est restée sans résultat.



PARTIE EXPERIMENTALE.

I - Matière première

Nous avons utilisé le (+)-camphre naturel dont les propriétés physiques sont les suivantes :

$$F = 177^{\circ} \quad [\alpha]_D^{20} = + 39,9^{\circ} \text{ (chloroforme).}$$

Nota - La nomenclature utilisée par la suite est celle de COREY (85).

II - (+)-Bromo- α -camphre



<u>Réactifs</u> - (+)-Camphre	:	152 g (1 mole)
Brome	:	160 g (1 mole)
Acide acétique	:	150 cm ³

Mode opératoire - Suivant le mode opératoire de BRUHL (88), le camphre est dissous dans l'acide acétique et versé dans un tricol de 500 cm³ comportant une agitation, une boule à brome, un réfrigérant

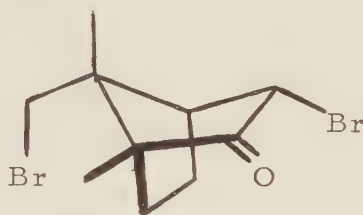
et un thermomètre. On chauffe à 100° et on ajoute le brome, goutte à goutte, pendant que l'acide bromhydrique formé est évacué par la trompe à eau.

Après refroidissement, on verse dans 500 g de glace et on neutralise à pH = 7, par une solution concentrée de carbonate de sodium. Des grumeaux de (+)-bromo- α camphre sont alors recueillis à la surface. Après extraction à l'éther, on sèche la solution étherée sur sulfate de sodium, chasse l'éther et distille sous vide.

Solide blanc, en aiguilles fines ; Rdt = 64 % ; Eb₁₆ = 133-135° ; F = 74-75° ; $[\alpha]_D^{20} = +127,5^\circ$ (chloroforme).

ASCHAN (89) donne : Eb₁₆ = 133-135° ; F = 76° ; $[\alpha]_D^{20} = +132-139^\circ$.

III - (+)-Dibromo- α , π Camphre



Réactifs - (+)-Bromo- α camphre	:	445 g (1,9 moles)
Brome	:	310 g (1,93 moles)
Chlorhydrique sulfurique	:	350 cm ³

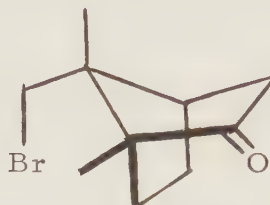
Mode opératoire - Dans un ballon de 2000 cm³ avec réfrigérant, agitation et thermomètre, sont placés la chlorhydrique sulfurique et le brome. On refroidit, puis on ajoute, par petites quantités le (+)-bromo- α camphre de telle façon que la température ne dépasse pas 25-30°. On agite ainsi pendant 5 heures, puis on verse dans la glace et le brome en excès est décomposé par du bisulfite de sodium.

Le (+)-dibromo- α , π camphre est recueilli par décantation, puis dissous dans le chloroforme, la solution est neutralisée et séchée. On chasse alors le solvant et précipite le (+)-dibromo- α , π camphre par addition d'un peu de méthoxyde de sodium, on filtre et on recristallise dans le chloroforme.

Solide blanc, en aiguilles fines ; Rdt = 51 % ; F = 153-154° (chloroforme) ; $[\alpha]_D^{20} = +95,3^\circ$ (chloroforme).

COREY (85) donne pour ce produit : $F = 152-156^{\circ}$;
 LOWRY (90) indique : $[\alpha] = +87,3^{\circ}$; $F = 156^{\circ}$.

IV - (+)-Bromo- π camphre



Réactifs - (+)-dibromo- α,π camphre : 155 g (0,5 mole)
 Chloroforme : 600 cm³
 Poudre en zinc : 104 g (1,60 moles)

Mode opératoire - Suivant le mode opératoire de COREY (85) ; au (+)-dibromo- α,π camphre, dissous dans le chloroforme, on ajoute la poudre de zinc et on fait barboter un léger courant d'acide bromhydrique en agitant et en refroidissant le mélange, pendant 4 heures.

La masse réactionnelle est filtrée et la solution chloroformique est lavée à l'eau puis séchée. Le solvant est enfin chassé et on obtient le (+)-bromo- π camphre qui est recristallisé dans l'hexane.

Solide blanc en aiguilles fines ; Rdt = 68 % ; $F = 93-94^{\circ}$

$[\alpha]_D^{20} = +107,5^{\circ}$ (chloroforme).

COREY (85) donne : $F = 93-95^{\circ}$; $[\alpha]_D^{26} = +115^{\circ}$ (chloroforme).

V - (-)-Bromo- π tricyclène C₁₀H₁₅Br.



<u>Réactifs</u> - (+)-Bromo- II camphre	: 231 g (1 mole)
Hydrazine 95 %	: 136 g (4 moles)
Acide acétique	: 60 g (1 mole)
Alcool absolu	: 1000 cm ³
Oxyde jaune de mercure	: 324 g (1,5 moles)

Mode opératoire - L'hydrazone du (+)-bromo-**II** camphre est préparée par ébullition du mélange (+)-bromo-**II** camphre, hydrazine, acide acétique, dans l'alcool absolu pendant 4 heures. On chasse l'éthanol et reprend par l'éther ; l'hydrazine en excès est éliminée par décantation et la solution étherée est lavée par de la soude 5 % saturée de chlorure de sodium, puis à l'eau saturée de chlorure de sodium. On chasse l'éther et on obtient l'hydrazone qui est utilisée sans autre purification.

On traite alors par l'oxyde jaune de mercure l'hydrazone du bromo-**II** camphre en solution dans le méthanol et le mélange est chauffé au bain-marie et agité pendant une journée. On décante, lave plusieurs fois par du pentane le résidu pâteux qui reste dans le ballon, les fractions organiques groupées sont lavées à l'eau saturée de chlorure de sodium ; on sèche et distille après avoir chassé le solvant.

Liquide incolore ; Rdt = 56 % ; Eb₁₀ = 93° ; d₄²⁵ = 1,284 ;
n_D²⁵ = 1,509 ; [α]_D²⁰ = - 10,1° (chloroforme). R.M. Calc. 49,54 ;
Obs. 50,03.

Analyse C ₁₀ H ₁₅ Br : Calc. % :	C 55,82	H 7,03
Tr.	: 56,01	7,01.

COREY (85) donne : Eb₁₇ = 111° ; n_D^{26,5} = 1,5092 ;
[α]_D²⁷ = - 10,5° (chloroforme).

Chromatographie en phase gazeuse.

Les chromatographies en phase gazeuse dans cette série ont été effectuées sur un appareil F. et M. 720, à cellule détectrice, par conductibilité thermique.

Colonne : Carbowax 20 M
Température injection : 200°
Température détection : 260°
Température colonne : 225°
Débit H₂ : 60 cm³/mn.

Dans ces conditions, le bromo-**II** tricyclène est chromatographiquement pur et à un temps de rétention de 4 minutes.

VI - (-)-Cyano- π tricyclène $C_{11}H_{15}N$.



Réactifs - (-)-Bromo- π tricyclène : 54 g (0,25 mole)
 Cyanure de sodium : 194 g (2 moles)
 Diméthylsulfoxyde : 500 cm³

Mode opératoire - Suivant le mode opératoire de COREY (79) : On agite en chauffant au bain-marie le mélange (-)-bromo- π tricyclène et cyanure de sodium dans le diméthylsulfoxyde pendant 18 heures. La masse solidifiée par refroidissement est diluée à l'eau, puis extraite plusieurs fois par de l'éther de pétrole. On sèche sur sulfate de sodium et on chasse le solvant.

Le (-)-Cyano- π tricyclène est alors recristallisé dans l'hexane en refroidissant par un mélange acétone - carboglace.

Solide cireux blanc ; Rdt = 95 % ; F = 45-47° ; $[\alpha]_D^{20} = -25,5^\circ$ (chloroforme).

COREY (79) donne : F = 45-48° ; $[\alpha]_D^{26} = -25,2^\circ$ (éthanol).

Analyse $C_{11}H_{15}N$: Calc. % : C 81,94 H 9,38 N 8,69
 Tr. : 82,24 9,01 8,55.

VII - Acide (-)-Norékasantalique $C_{11}H_{16}O_2$.



Réactifs - (-)-Cyano- π tricyclène : 161 g (1 mole)
 Potasse : 112 g (2 moles)
 Glycol éthylique : 250 cm³
 Eau : 100 cm³
 Durée : 75 heures

Mode opératoire - Le (-)-cyano- π tricyclène est chauffé à l'ébullition pendant quatre jours dans la potasse glycolique à 30 %. Après refroidissement, on acidifie et la partie aqueuse est extraite plusieurs fois par de l'éther. On sèche et chasse le solvant, puis le solide obtenu est recristallisé plusieurs fois dans l'hexane.

Solide blanc en paillettes ; Rdt = 72 % ; F = 93° ;
 $[\alpha]_D^{20} = -34,96^\circ$ (chloroforme).

Analyse $C_{11}H_{16}O_2$: Calc. % : C 73,30 H 8,95
 Tr. : 73,33 8,93.

SEMMLER (91) donne pour cet acide : F = 93° ; Eb₁₀ = 143-145°.

Remarque - Nous avons isolé intermédiairement, après une hydrolyse de 25 heures, l'amide de l'acide norékasantalique.

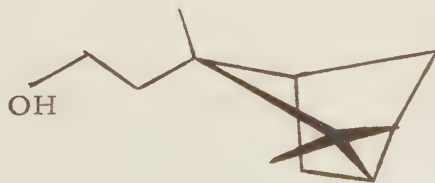
(-)-Norékasantalamide $C_{11}H_{17}ON$.



Solide blanc ; Rdt = 80 % ; F = 83° ; $[\alpha]_D^{20} = -31,5^\circ$ (chloroforme).

Analyse $C_{11}H_{17}ON$: Calc. % : C 73,70 H 9,56 N 7,81
 Tr. : 73,49 9,43 7,61.

VIII - (+)-Norékasantalol $C_{11}H_{18}O$.



Réactifs - Acide (-)-Norékasantalique : 59 g (0,33 mole)
 Hydrure de lithium et Aluminium : 25 g (0,66 mole)

Mode opératoire - La réduction par l'hydruure de lithium et d'aluminium a été conduite suivant la méthode de VARAGNAT (22) en effectuant l'hydrolyse alcaline.

Liquide incolore ; Rdt = 96 % ; $Eb_1 = 82-83^\circ$; $d_4^{25} = 0,997$; $n_D^{25} = 1,4908$; $[\alpha]_D^{20} = +1,25^\circ$ (chloroforme) ; R.M. Calc. 47,92 ; Obs. 48,28.

Analyse $C_{11}H_{18}O$:	Calc. % :	C	79,46	H	10,92
	Tr.		79,38		10,97.

SEMMLER (92) donne pour cet alcool : $Eb_{10} = 114-117^\circ$; $d^{20} = 0,9958$; $n_D = 1,4904$; $[\alpha]_D = -0,7^\circ$.

Chromatographie en phase gazeuse - Etudié dans les conditions décrites plus haut, le (+)-norékasantalol est chromatographiquement pur et son temps de rétention est de 8 minutes.

IX - (+)-Chlorure de norékasantalyle. $C_{11}H_{17}Cl$.



<u>Réactifs</u> - (+)-Norékasantalol	:	70 g (0,42 mole)
Pyridine	:	40 g (0,50 mole)
Chlorure de thionyle	:	60 g (0,50 mole)

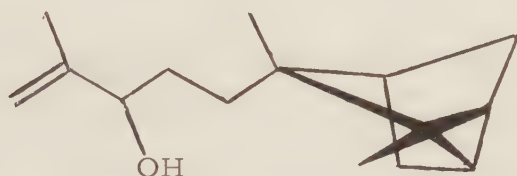
Mode opératoire - Appliquant la méthode de BRADFIELD (71), nous avons versé le chlorure de thionyle, goutte à goutte, dans le mélange pyridine et (+)-norésantalol en agitant et en refroidissant par un bain glace-sel. Puis, l'addition terminée, nous avons chauffé pendant 1/2 heure à 100° . On verse alors sur glace, extrait à l'éther, lave par l'acide sulfurique dilué puis avec une solution de carbonate de sodium 10 % et enfin à l'eau. La solution étherée est séchée puis distillée.

Liquide incolore ; Rdt = 50 % ; Eb₄ = 83° ; d₄²⁵ = 1,032 ;
n_D²⁵ = 1,4900 ; R. M. Calc. 51,26 ; Obs. 51,72 ; [α]_D²⁰ = + 18,32°.

Analyse C₁₁H₁₇Cl : Calc. % : C 71,52 H 9,28
Tr. : 71,88 9,25.

Chromatographie en phase gazeuse - Dans les conditions habituelles, le (+)-chlorure de norékasantalyle est chromatographiquement pur (98 %) ; son temps de rétention est de 4 minutes.

X - (+)-(Tricyclényl- π)-4 méthyl-2 butène-1 ol-3 C₁₅H₂₄O.



Réactifs - (+)-Chlorure de norékasantalyle : 66 g (0,36 mole)
Magnésium : 12 g (0,50 mole)
Méthacroléine : 35 g (0,50 mole)

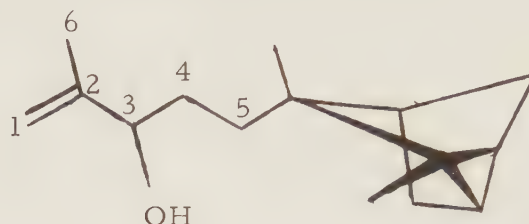
Mode opératoire - Au magnésien, préparé de la façon habituelle, on ajoute, goutte à goutte, la méthacroléine fraîchement distillée en solution étherée. Après addition, on chauffe pendant quelques heures à reflux et on laisse une nuit au repos avant hydrolyse par une solution aqueuse de chlorure d'ammonium. Après traitements habituels, on distille sous grand vide et en atmosphère d'azote.

Liquide, très visqueux, jaune clair ; Rdt = 35 % ; Eb₂ = 117° ;
d₄²⁵ = 0,973 ; n_D²⁵ = 1,493 ; [α]_D²⁰ = + 4,95° ; R. M. Calc. 65,93 ;
Obs. 65,80.

Analyse C₁₅H₂₄O : Calc. % : C 81,76 H 10,98
Tr. : 81,78 10,84.

Chromatographie en phase gazeuse - Etudié sur colonne Carbowax 20 M dans les conditions habituelles, le (+)-(tricyclényl- π)-4 méthyl-2 butène-1 ol-3 est chromatographiquement pur ; il présente un temps de rétention de 14 minutes. Mais la colonne Carbowax 20 M manque ici de sensibilité et, à la même température, la chromatographie sur colonne Silicone Rubber, s'effectue dans de bien meilleures conditions.

Spectre de résonance magnétique nucléaire.



Le spectre RMN (voir spectre (I), page 122), étudié à 60 mégacycles par seconde, en solution dans le tétrachlorure de carbone (référence TMS, les déplacements chimiques δ sont exprimés en ppm), présente :

- à 0,82 ppm - les trois protons d'un groupement $\text{CH}_3-\overset{\text{I}}{\underset{\text{I}}{\text{C}}}-(\text{singlet})$
- entre 1,02 et 1,69 ppm - les protons aliphatiques et tricycliques (multiplet)
- à 1,69 ppm - les trois protons du carbone 6 (singlet)
- à 2,57 ppm - le proton de l'hydroxyle (singlet)
- à 3,92 ppm - le proton dû au carbone (3), porteur de l'hydroxyle (triplet $J = 5,5$ cps).
- à 4,79 et 4,89 ppm - les deux protons éthyléniques dus au carbone (1) (doublet $J = 6$ cps).

Chromatographie en couche mince.

La chromatographie en couche mince, sur Kieselgel G, en utilisant le tétrachlorure de carbone comme solvant, a permis de séparer deux taches ($R_f = 0,33$ et $0,70$). Il s'agit sans doute de stéréoisomères qui feront l'objet d'une étude ultérieure.

ETUDE SPECTRALE INFRA-ROUGE.

Nous avons étudié, avec un spectrographe PERKIN-ELMER, modèle 21, les spectres I. R. des :

(-)-Bromo- π tricyclène	Spectre (XVI), page 114.
(-)-Cyano- π tricyclène	Spectre (XVII), page 114.
(-)-Acide norékasantalique	Spectre (XVIII), page 114.
(+)-Norékasantalol	Spectre (XIX), page 116.
(+)-Chlorure de norékasantalyle	Spectre (XX), page 116.
(+)-(Tricyclényl- π)-4 méthyl-2 butène-1 ol-3	Spectre (XXI), page 116.

Les spectres I. R. de ces différents composés présentent tous, les bandes caractéristiques des systèmes cyliques (cyclopropane, cyclopentane, tricyclène) et du groupement $\begin{array}{c} | \\ -\dot{\text{C}}-\text{CH}_3 \\ | \end{array}$ avec des intensités parfois différentes. En plus, on observe un certain nombre de bandes non identifiées.

L'ensemble de ces bandes d'absorption se retrouve dans le spectre I. R. de l' α -santalol naturel, publié par NIGAM et LEVI (76).

<u>Cyclopropane</u>	- 3050 cm^{-1} F - 1020 cm^{-1} f - 870 cm^{-1} m.
<u>Cyclopentane</u>	- 975 cm^{-1} F - 940 cm^{-1} m - 890 cm^{-1} m.
<u>Tricyclène</u>	- 865 cm^{-1} F - 855 cm^{-1} FF - 818 cm^{-1} FF.
$\text{CH}_3-\begin{array}{c} \\ \dot{\text{C}}- \\ \end{array}$	- 1455 cm^{-1} FF - 1380 cm^{-1} FF.

Par ailleurs, les bandes caractéristiques des différentes fonctions sont aussi visibles :

Spectre (XVII) : (-)-Cyano- π tricyclène .

bande nitrile à 2250 cm^{-1} F.

Spectre (XVIII) : (-)-Acide norékasantalique

fonction acide : 2600 cm^{-1} FF - 1700 cm^{-1} FF - 1410 cm^{-1} FF -
 1310 cm^{-1} FF.

Spectre (XIX) : (+)-Norékasantalol

fonction alcool primaire : 3300 cm^{-1} FF - 1050 cm^{-1} FF.

Spectre (XX) : (+)-Chlorure de norékasantalyle

fonction chlorure : 710 cm^{-1} F - 745 cm^{-1} FF - 650 cm^{-1} F.

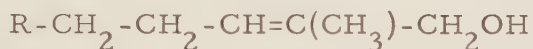
Spectre (XXI) : (+)-(Tricyclényl- π)-4 méthyl-2 butène-1 ol-3

Fonction alcool secondaire α -éthylénique : 3300 cm^{-1} FF - 1050 cm^{-1} FF.

Liaison éthylénique $\text{CH}_2=\overset{\textstyle |}{\text{C}}-$: 1800 cm^{-1} f - 1650 cm^{-1} F
 1410 cm^{-1} F - 895 cm^{-1} FF.

CONCLUSIONS GENERALES.

Au cours de ce travail, nous avons étudié différentes méthodes de préparation des alcools primaires α -éthyléniques α -méthylés, répondant à la formule générale suivante :



L'oxydation par l'anhydride sélénieux des hydrocarbures éthyléniques correspondants, conduit à un mélange d'alcools isomères α -éthyléniques primaire et secondaire, par transposition allylique partielle de l'alcool primaire formé.

Ce procédé semble difficilement généralisable en raison des mauvais rendements, de la formation simultanée d'alcools isomères, des difficultés de purification et de la préparation des hydrocarbures qui devient longue et délicate dès que le radical R se complique.

La condensation de dérivés magnésiens mixtes sur le bromo-1 alcoxy-4 méthyl-3 butène-2, suivie de coupure de la fonction éther-oxyde en milieu acide, conduit surtout aux alcools α -éthyléniques secondaires isomères, par transposition allylique.

Une troisième méthode utilisant la condensation de dérivés magnésiens mixtes sur l'époxy-3,4 méthyl-3 butène-1 nous a donné, par addition en -1,4, les alcools α -éthyléniques primaires cherchés à côté des alcools β -éthyléniques secondaires isomères, dans le cas de l'iodure de méthylmagnésium et du bromure d'éthylmagnésium ; mais, dans le cas du chlorure d'allylmagnésium et du bromure de méthylcyclohexylmagnésium, nous n'avons isolé que le seul alcool β -éthylénique, résultant de l'isomérisation de l'époxyde en aldéhyde β -éthylénique.

Dans le quatrième chapitre, nous avons étudié la transposition allylpropénylique d'alcools α -éthyléniques secondaires α -méthylés, obtenus à partir de la méthacroléine, qui, bien qu'incomplète, a conduit avec de bons rendements aux alcools correspondants α -éthyléniques primaires.

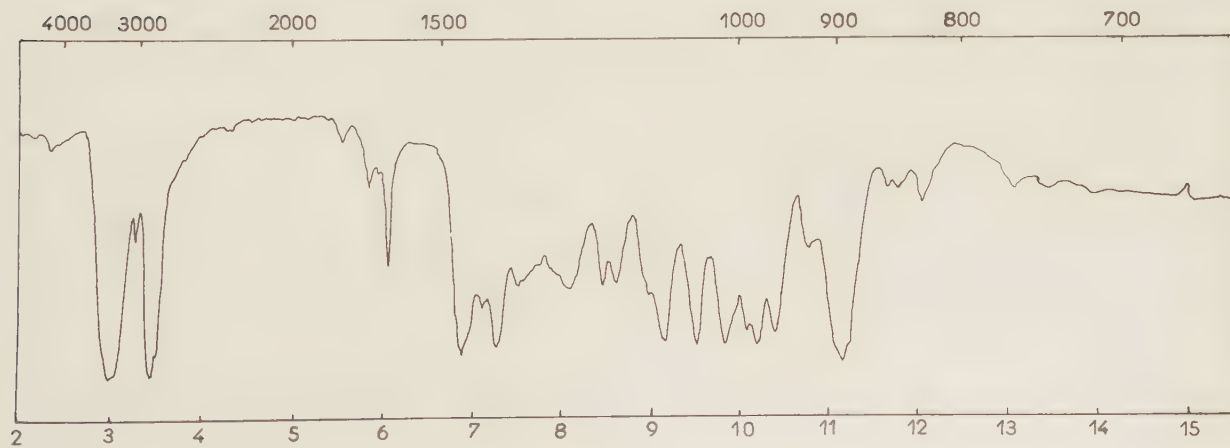
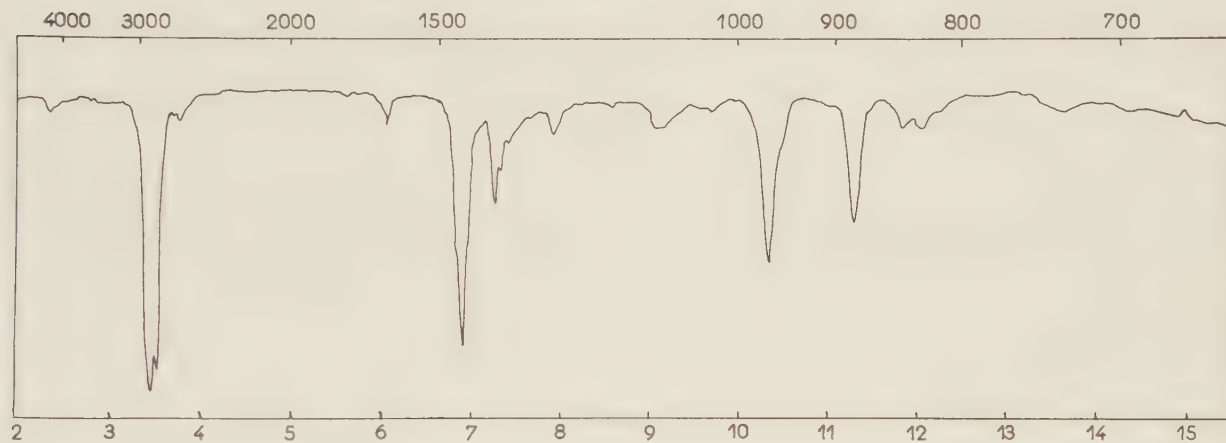
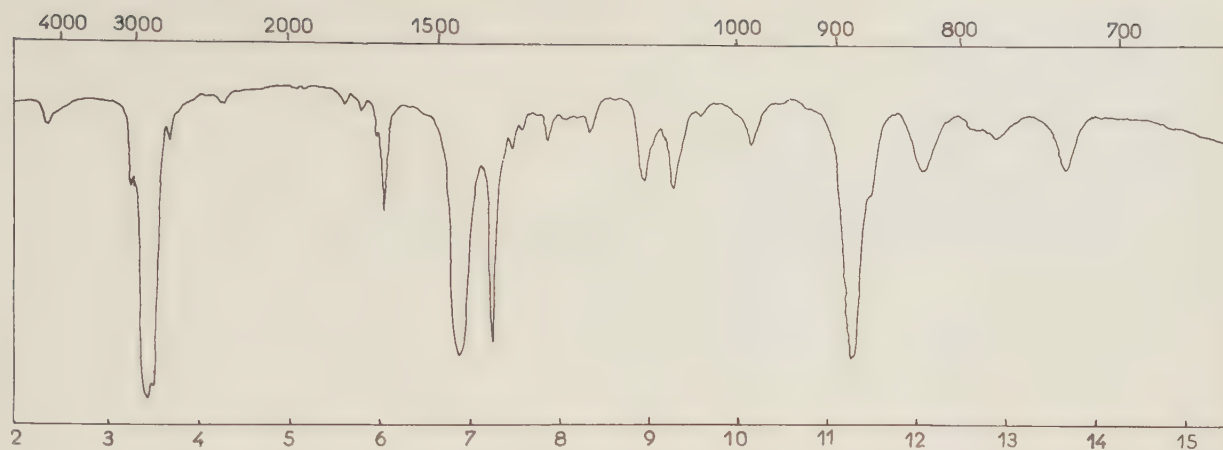
Enfin, en utilisant partiellement cette dernière méthode, nous avons synthétisé l'isomère allylpropénylique de l' α -santalol : le (+)-(tricyclényl- π)-4 méthyl-2 butène-1 ol-3.

SPECTRES INFRA-ROUGES.

Spectre (I) : Méthyl-2 hexène-2 (en film).

Spectre (II) : Méthyl-2 cyclohexyl-5 pentène-2 (en film).

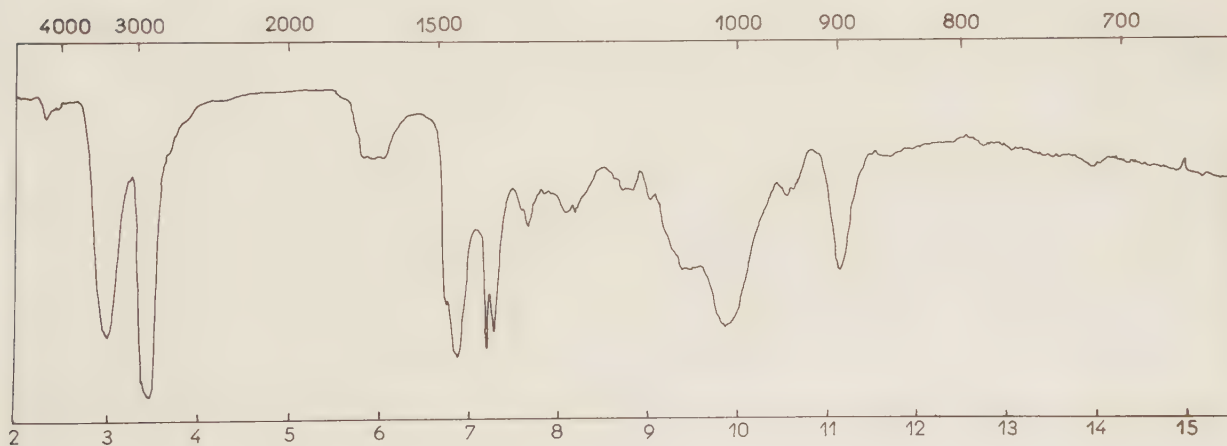
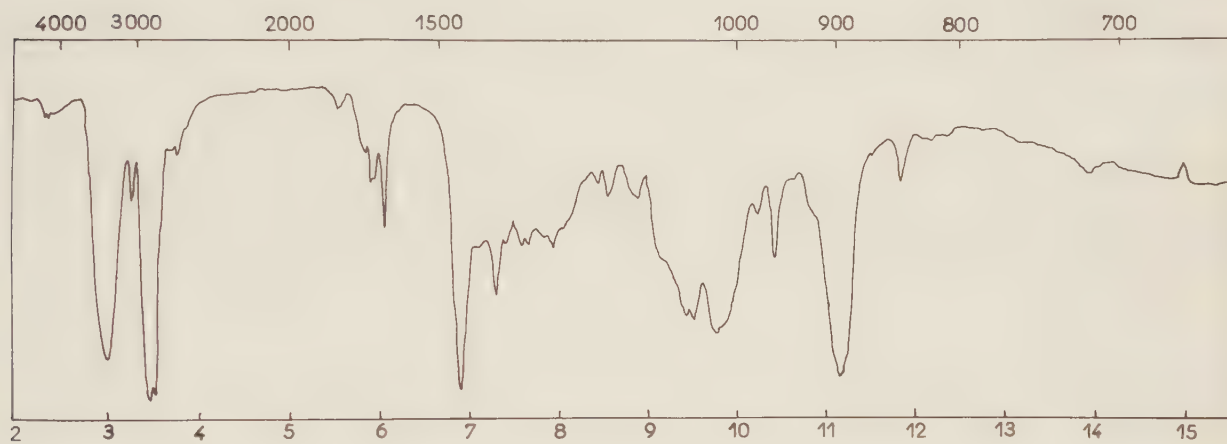
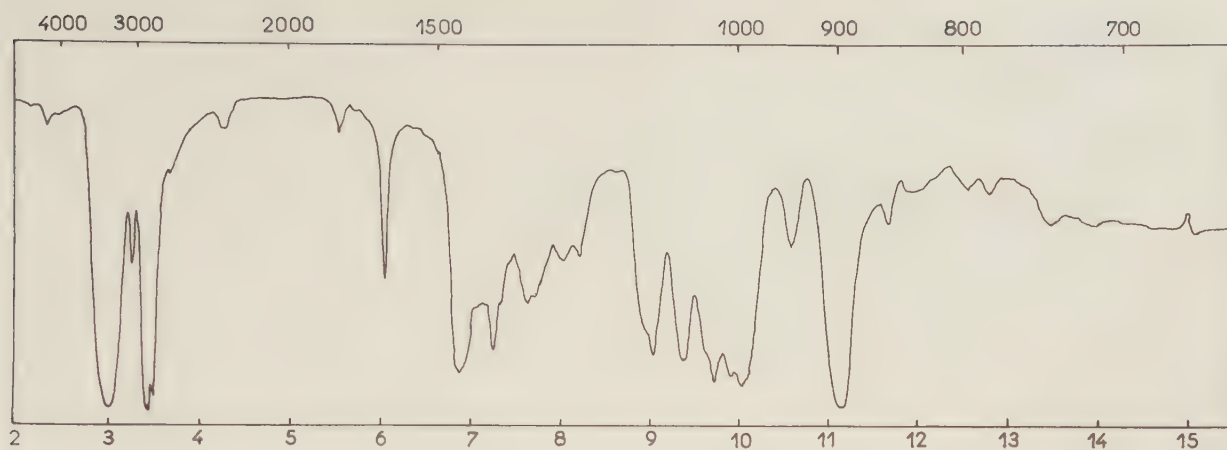
Spectre (III) : Méthyl-2 pentène-1 ol-3 (en film).



Spectre (IV) : Méthyl-2 hexène-1 ol-3 (en film)

Spectre (V) : Méthyl-2 cyclohexyl-5 pentène-1 ol-3 (en film).

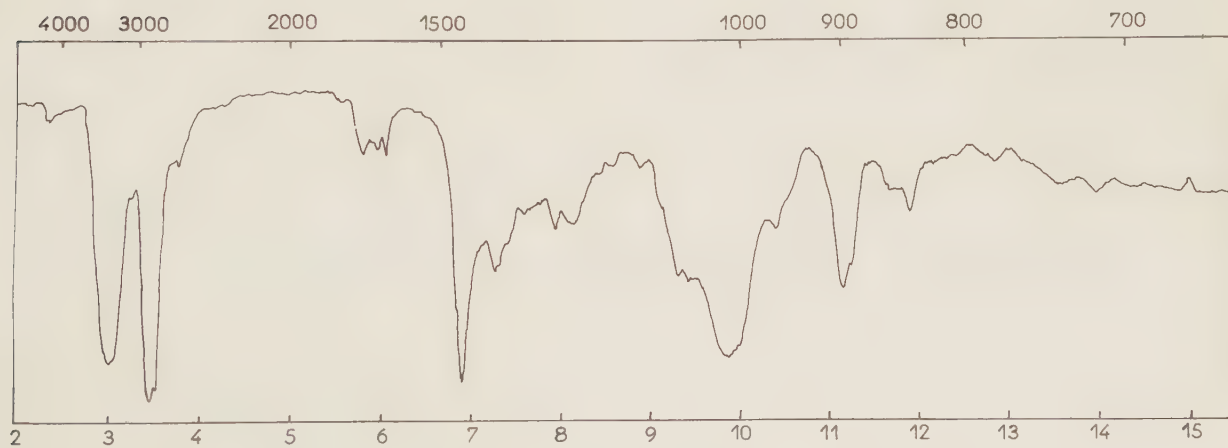
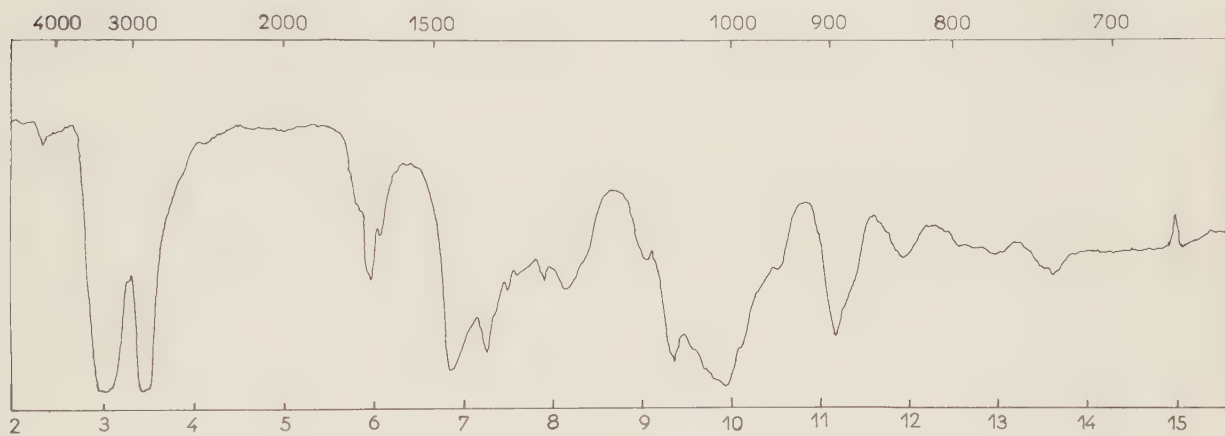
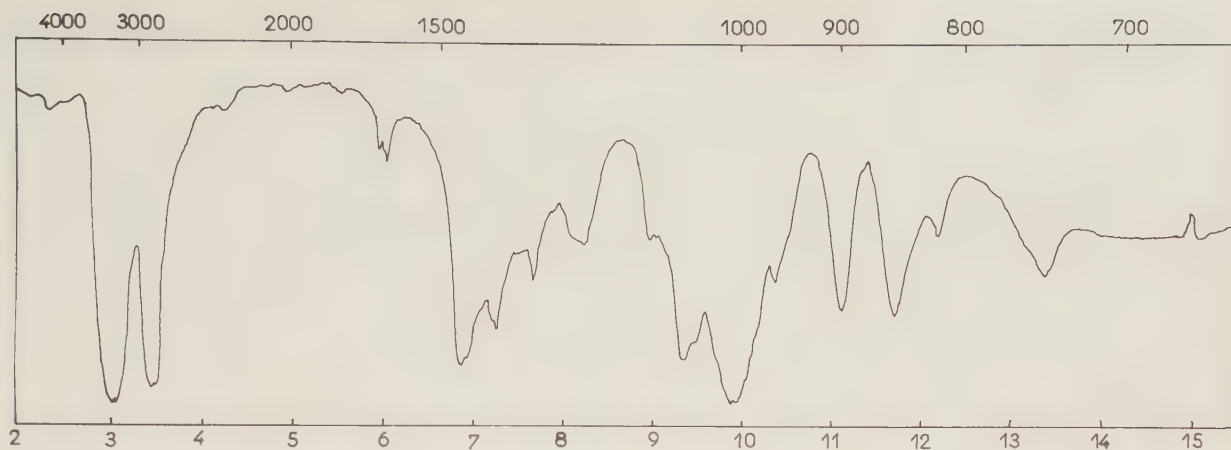
Spectre (VI) : (Bornyl-2)-5 méthyl-2 pentène-1 ol-3.



Spectre (VII) : Méthyl-2 pentène-2 ol-1 (en film).

Spectre (VIII) : Méthyl-2 hexène-2 ol-1 (en film).

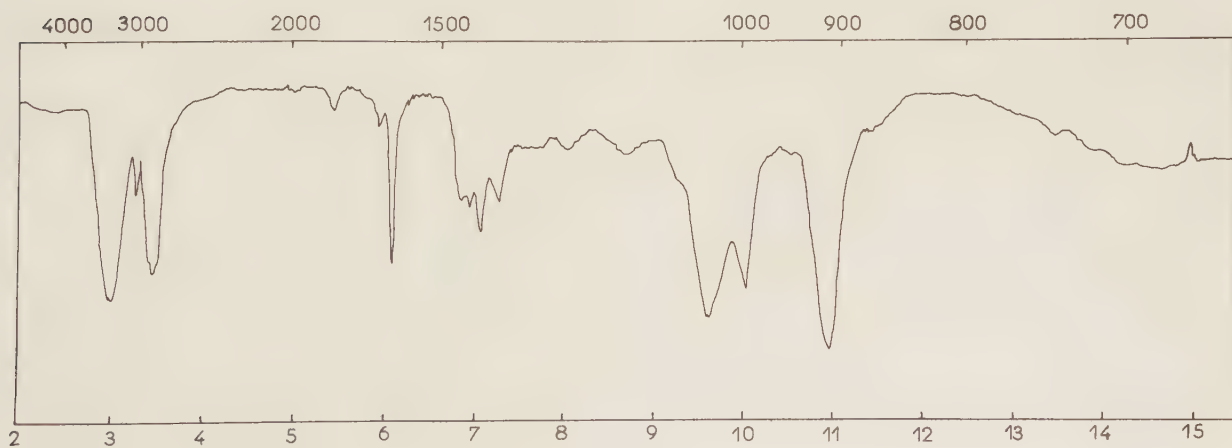
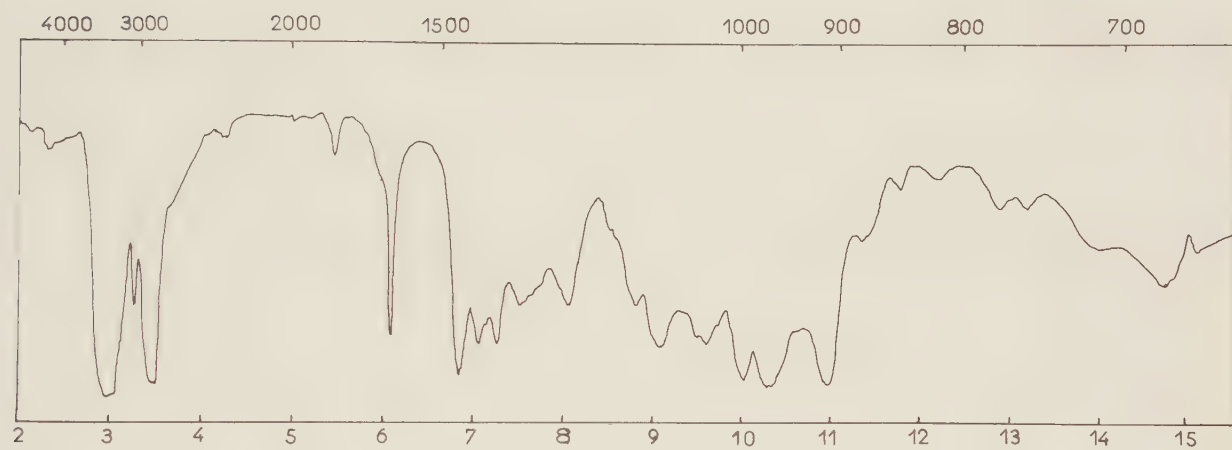
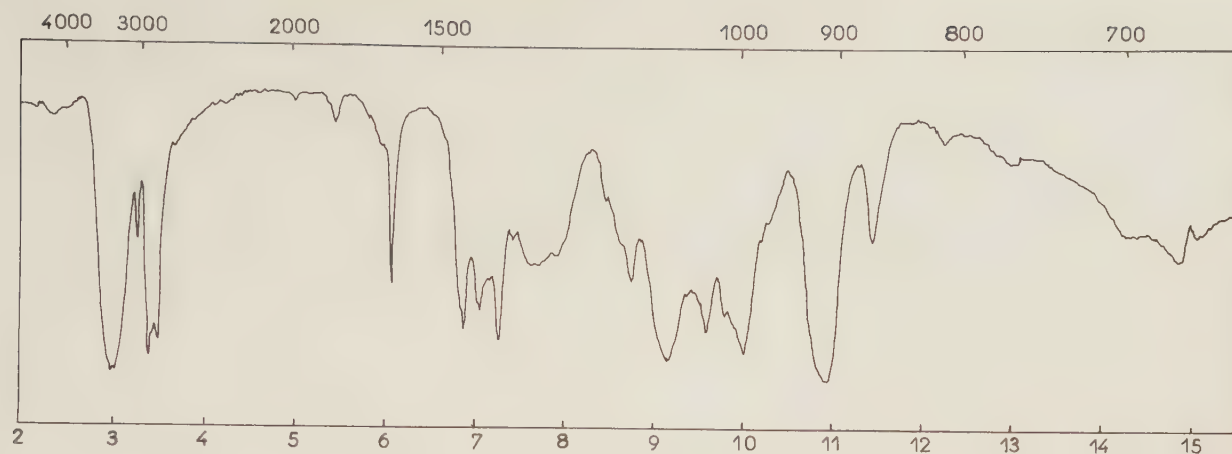
Spectre (IX) : Cyclohexyl-5 méthyl-2 pentène-2 ol-1 (en film).



Spectre (X) : Méthyl-3 pentène-4 ol-2 (en film).

Spectre (XI) : Méthyl-4 hexène-5 ol-3 (en film).

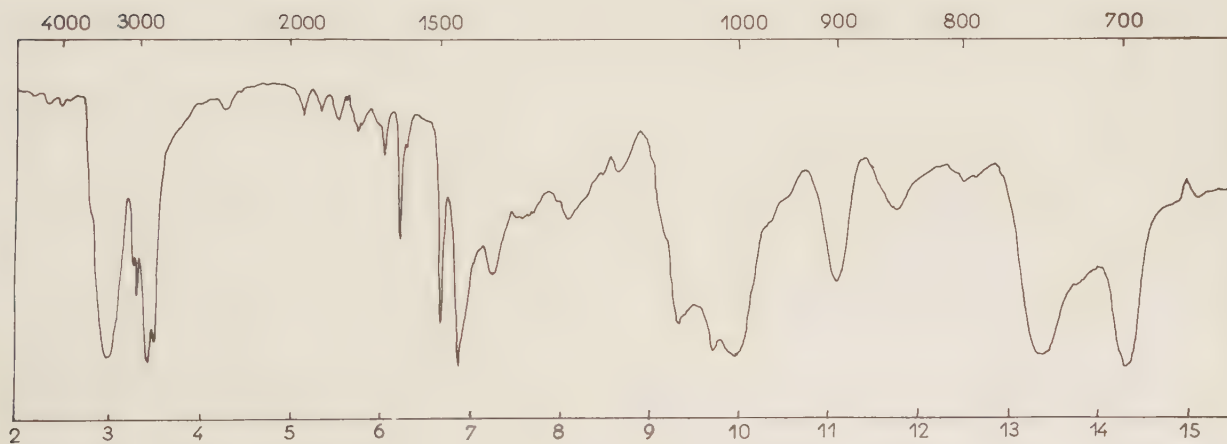
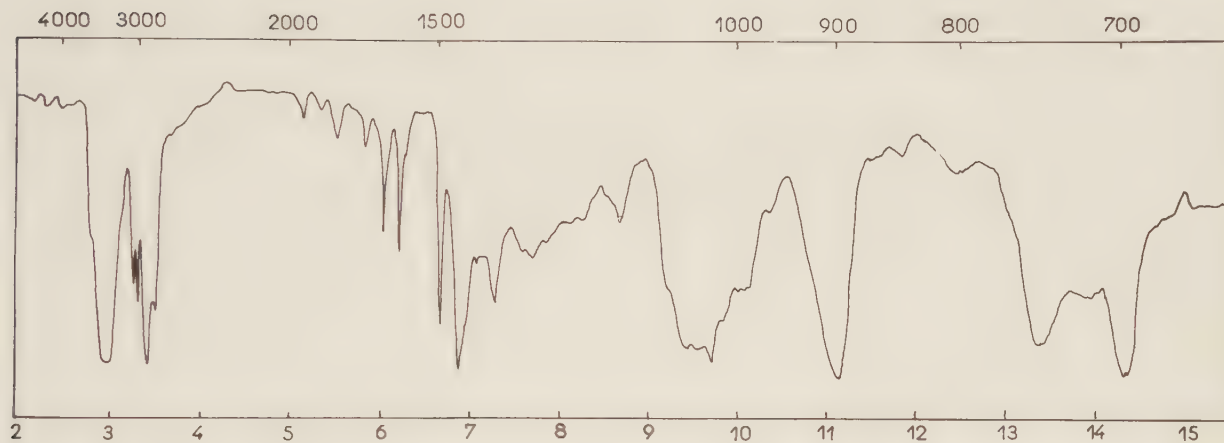
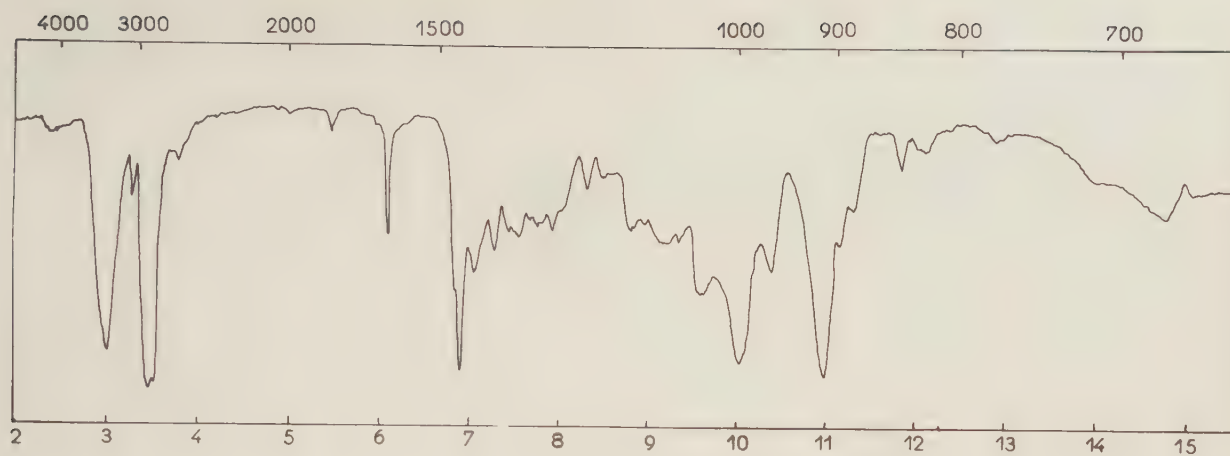
Spectre (XII) : Méthyl-3 heptadiène-1, 6 ol-4 (en film).



Spectre (XIII) : Cyclohexyl-1 méthyl-3 pentène-4 ol-2 (en film).

Spectre (XIV) : Phényl-5 méthyl-2 pentène-1 ol-3 (en film).

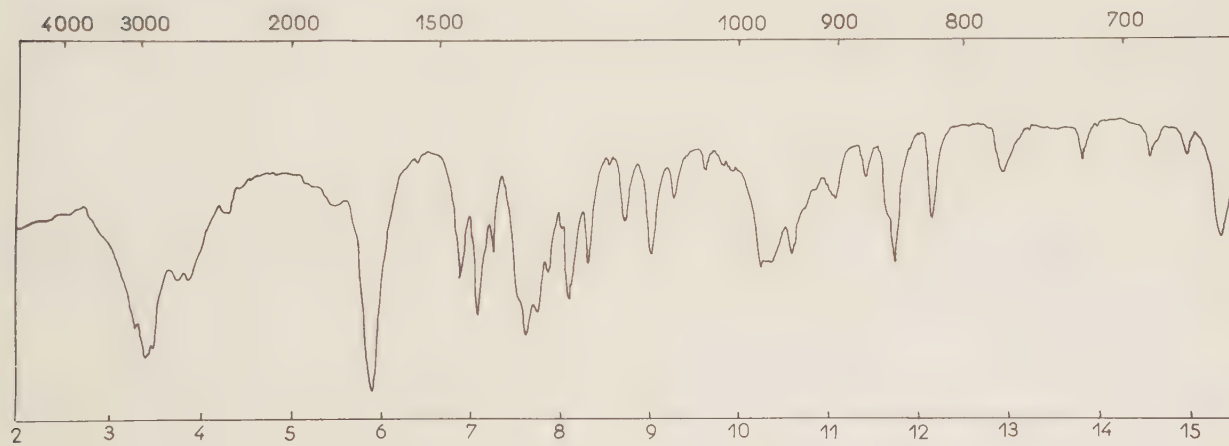
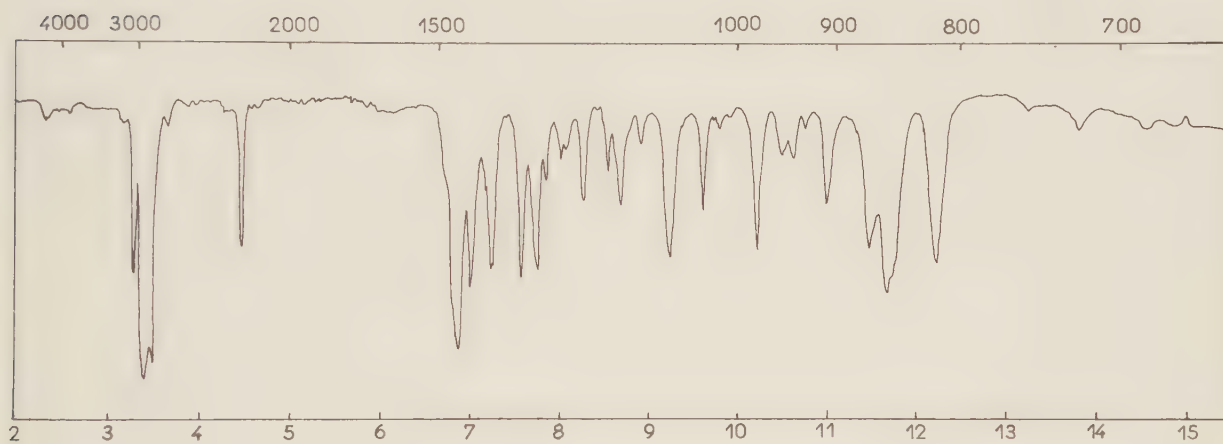
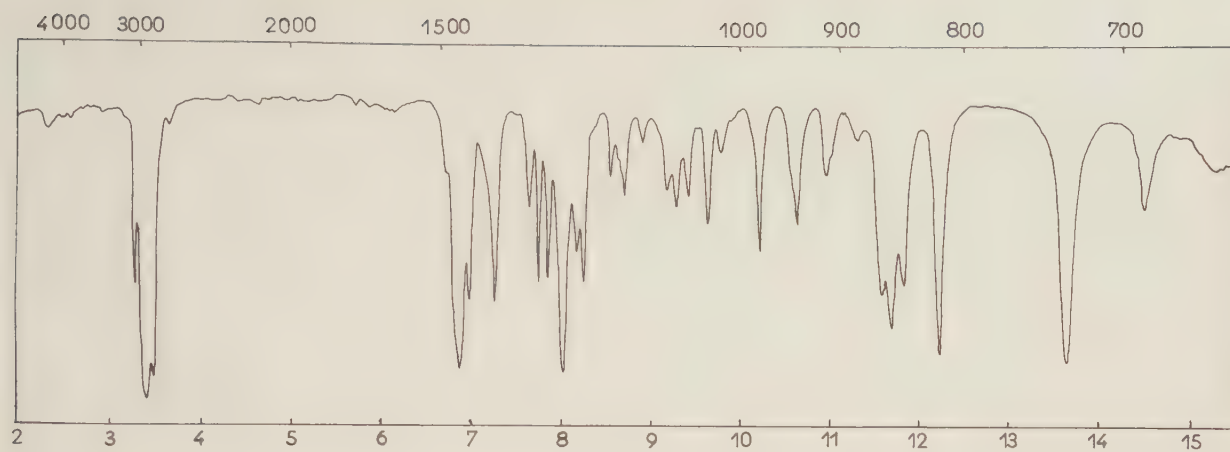
Spectre (XV) : Phényl-5 méthyl-2 pentène-2 ol-1 (en film).



Spectre XVI : (-)-Bromo- π tricyclène (en film).

Spectre (XVII) : (-)-Cyano- π tricyclène (en film).

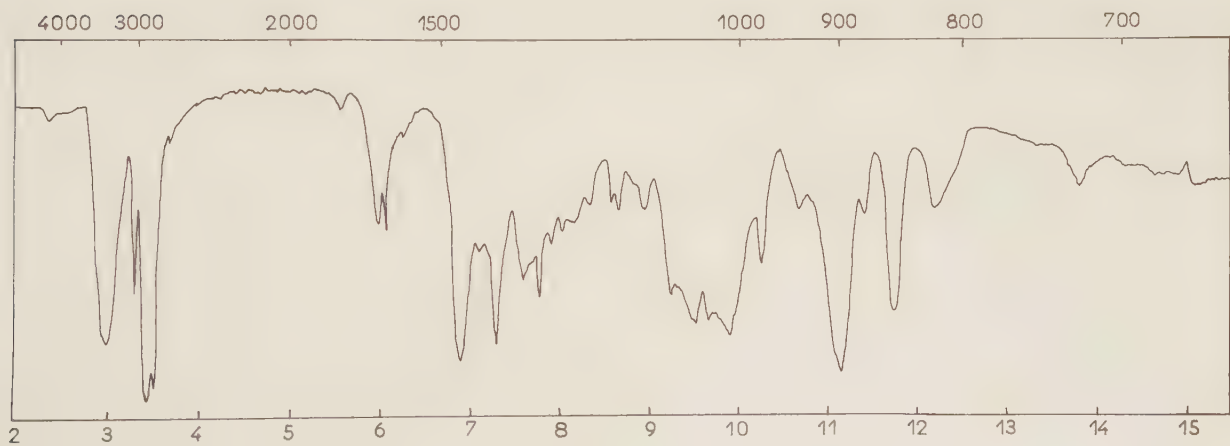
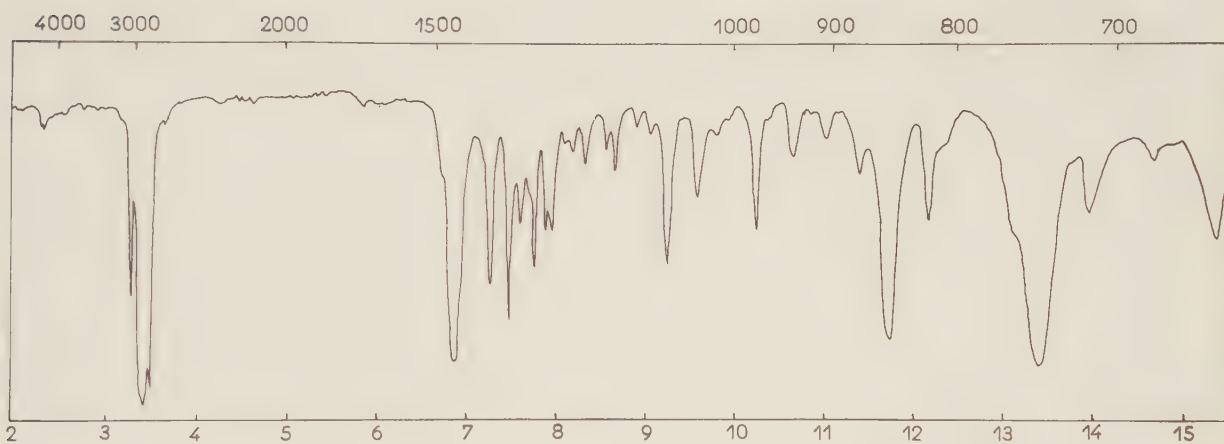
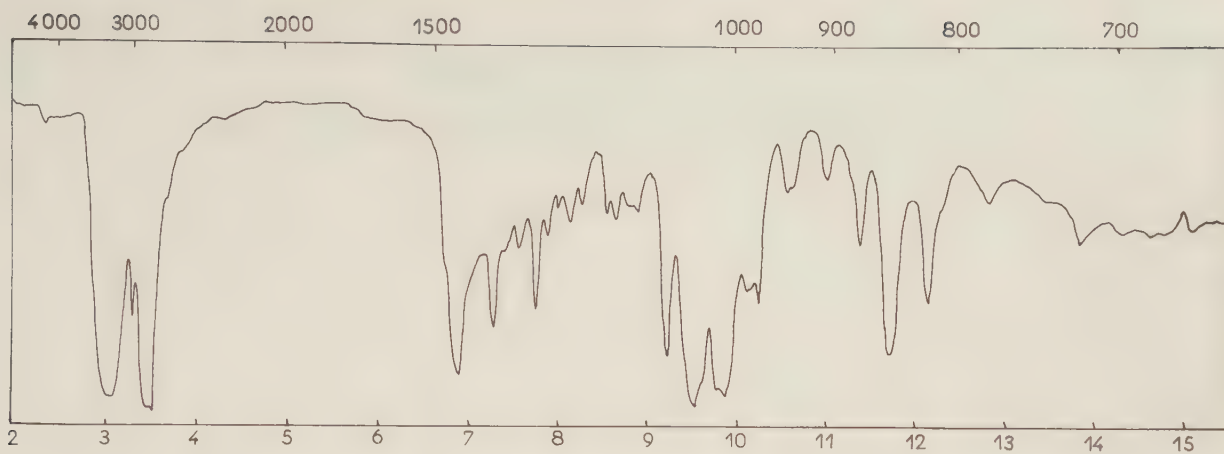
Spectre (XVIII) : Acide (-)-Norékasantalique (dispersion dans KBr).



Spectre (XIX) : (+)-Norékasantalol (en film).

Spectre (XX) : (+)-Chlorure de norékasantalyle (en film).

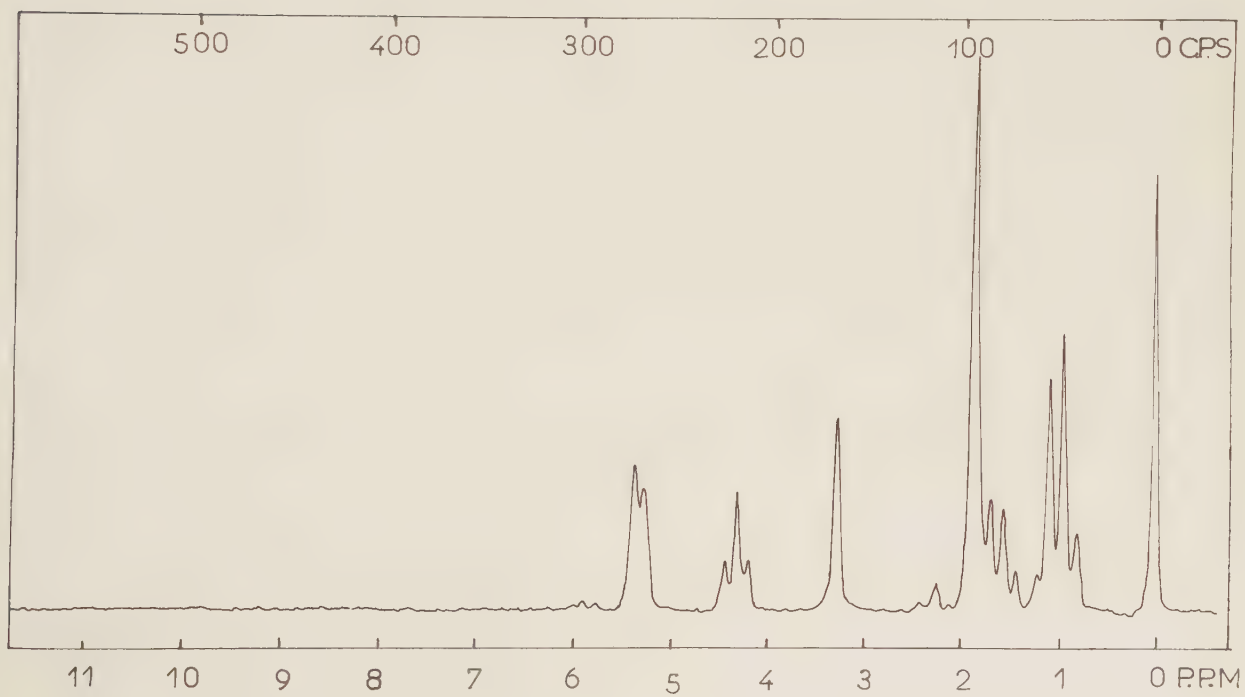
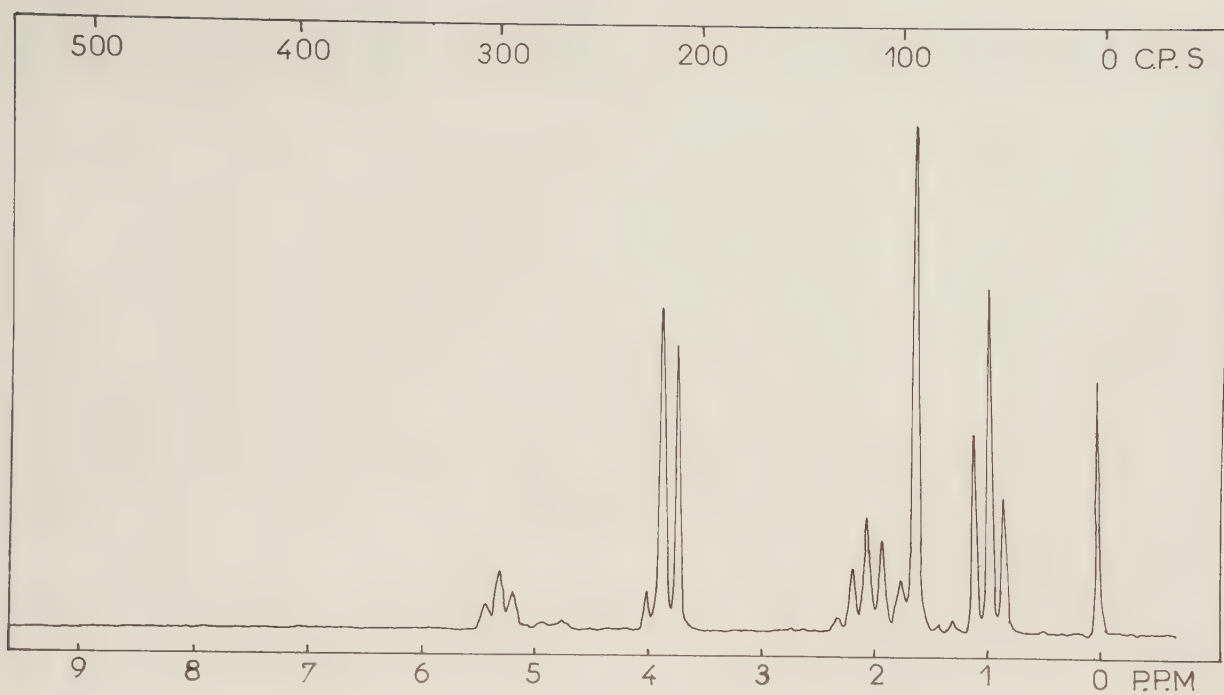
Spectre (XXI) : (+)-(Tricyclényl- η)-4 méthyl-2 butène-1 ol-3 (en film).



SPECTRES DE
RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE.

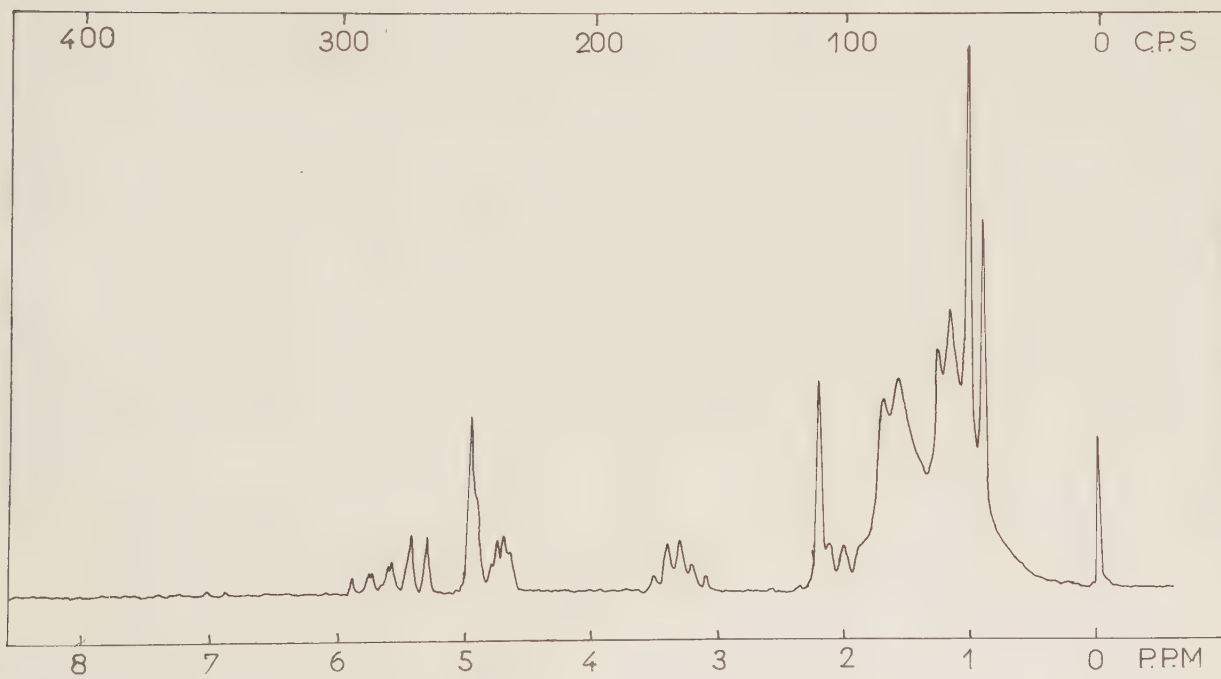
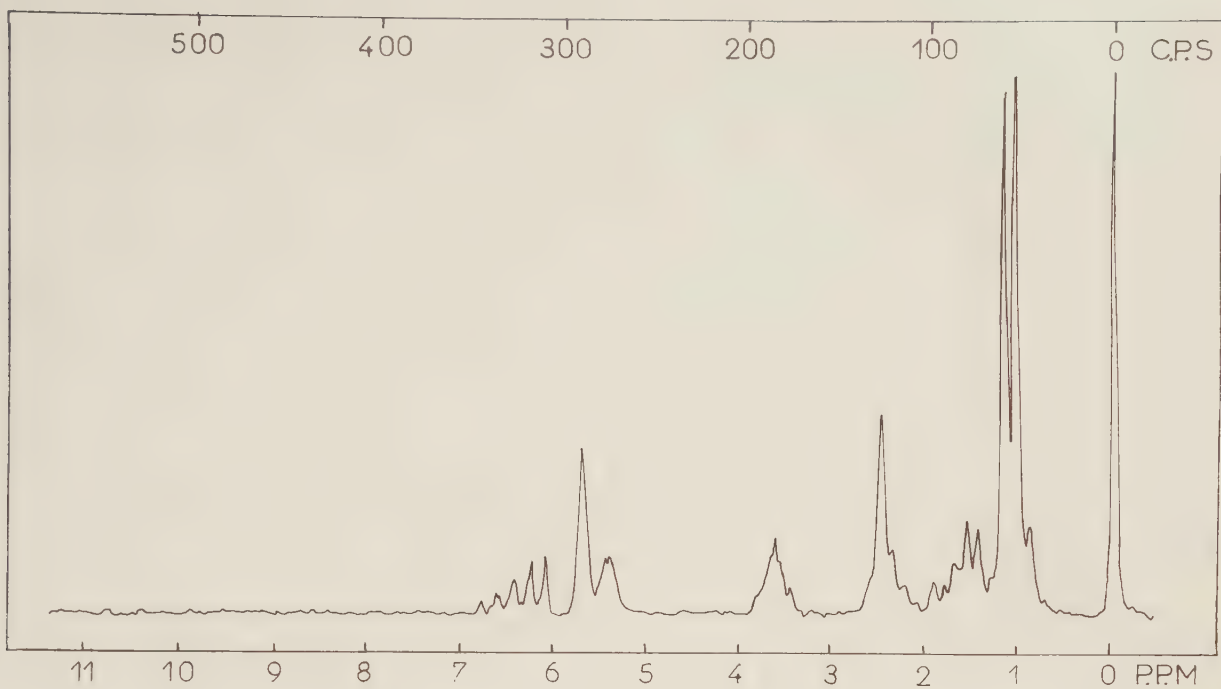
Spectre RMN (A) : Méthyl-2 pentène-2 ol-1.

Spectre RMN (B) : Méthyl-2 pentène-1 ol-3.

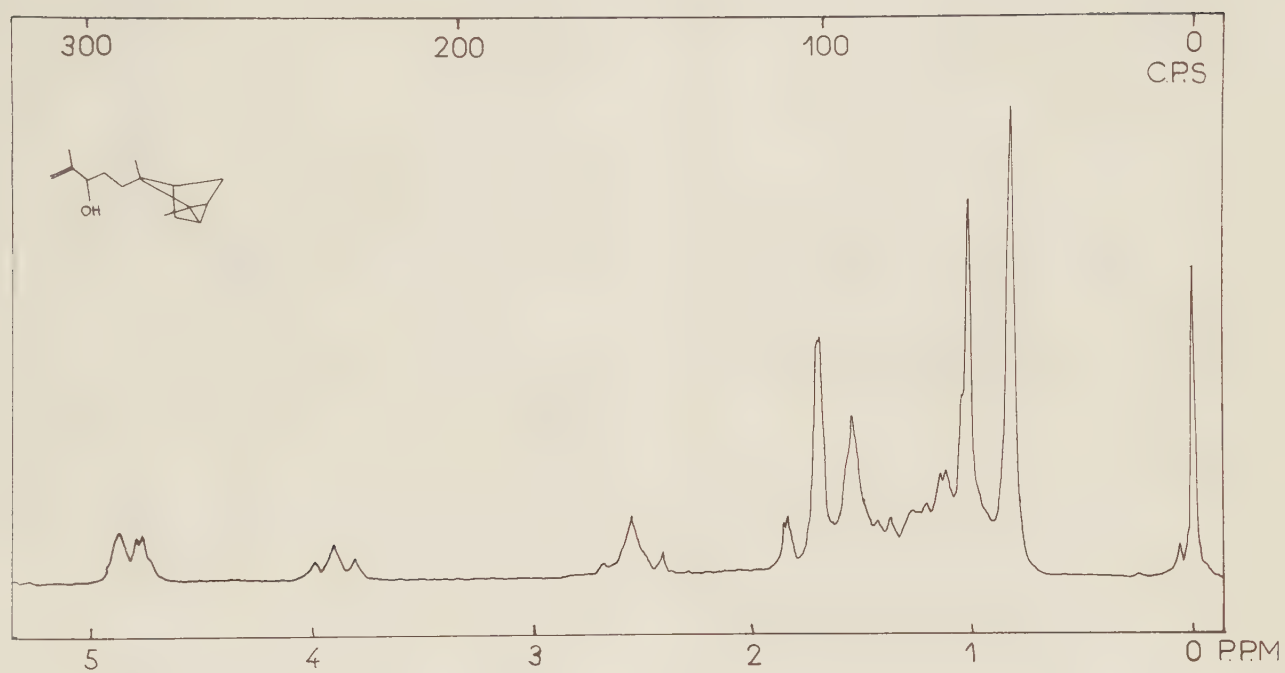


Spectre RMN (C) : Méthyl-4 hexène-5 ol-3.

Spectre RMN (D) : Cyclohexyl-1 méthyl-3 pentène-4 ol-2

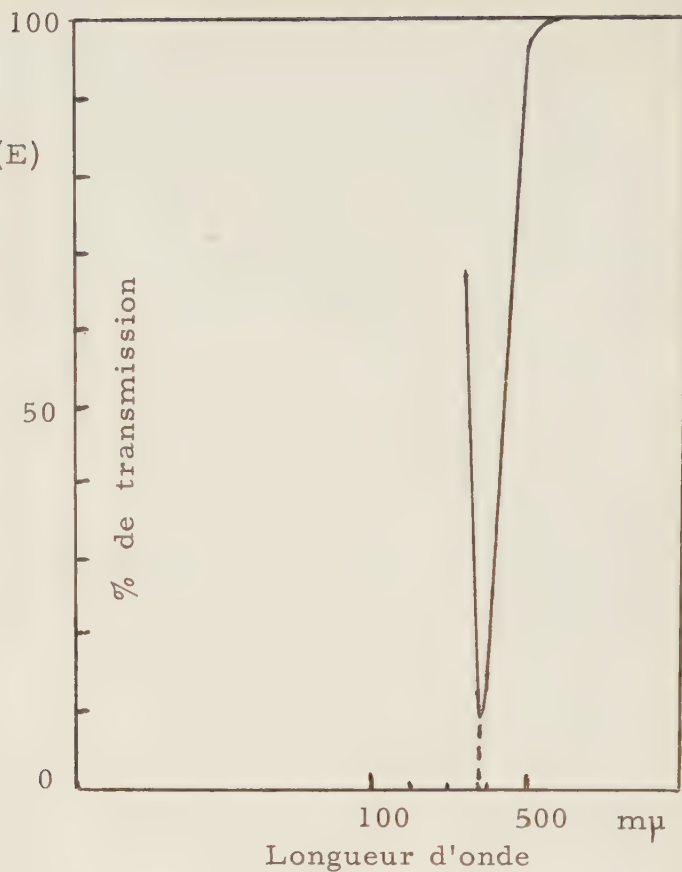


Spectre RMN (I) : (+)-(Tricyclényl- π)-4 méthyl-2 butène-1 ol-3.



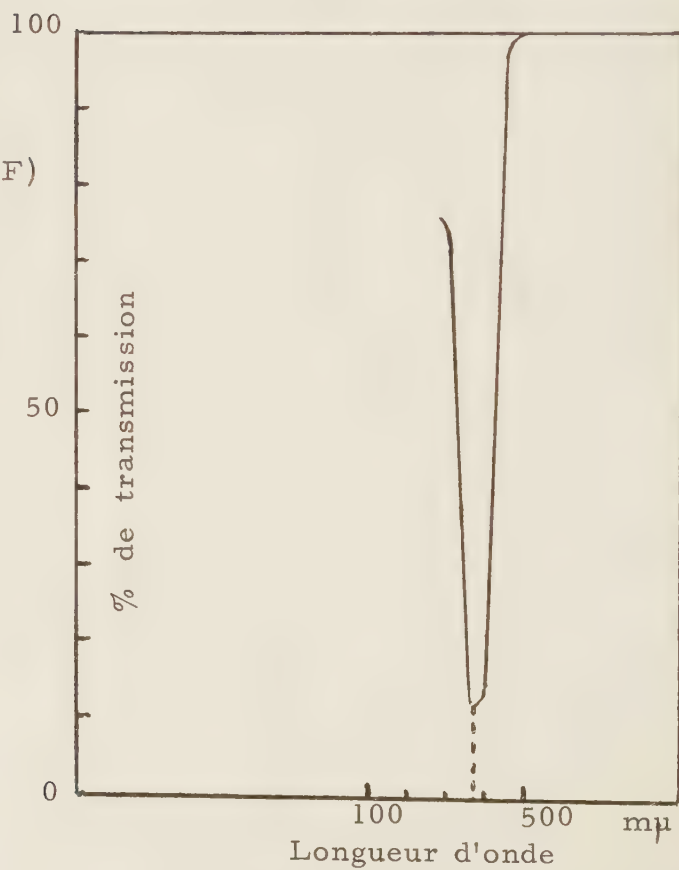
SPECTRE ULTRA-VIOLET (E)

Dinitro-2,4 phénylhydrazone
du méthyl-2 pentène-2 al-1
(en solution dans le chloro-
forme).



SPECTRE ULTRA-VIOLET (F)

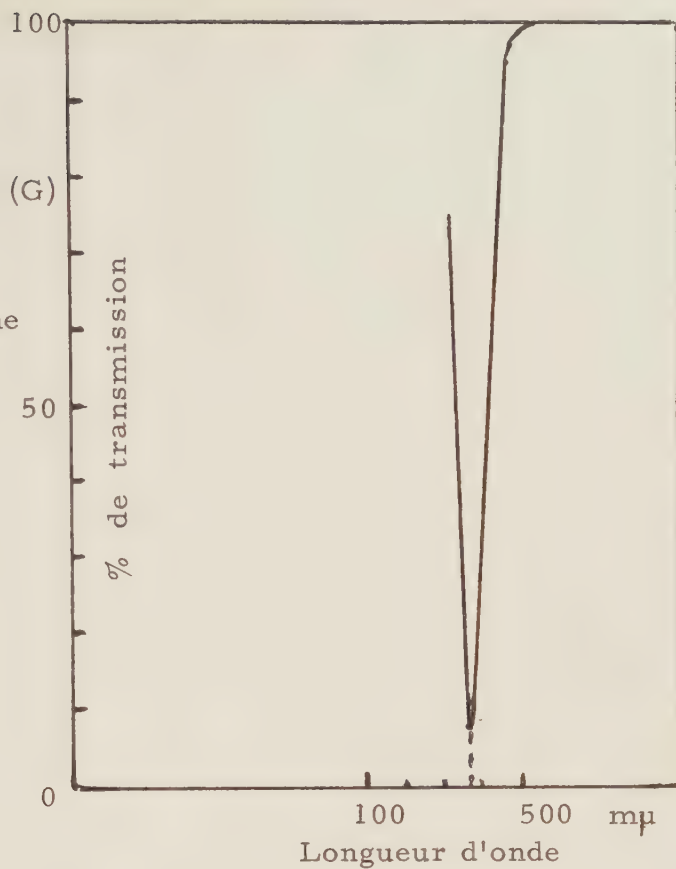
Dinitro-2,4 phénylhydrazone
du méthyl-2 hexène-2 al-1
(en solution dans le chloro-
forme).



SPECTRE ULTRA-VIOLET (G)

Dinitro-2,4 phénylhydrazone
de la méthyl-2 pentène-1
one-3.

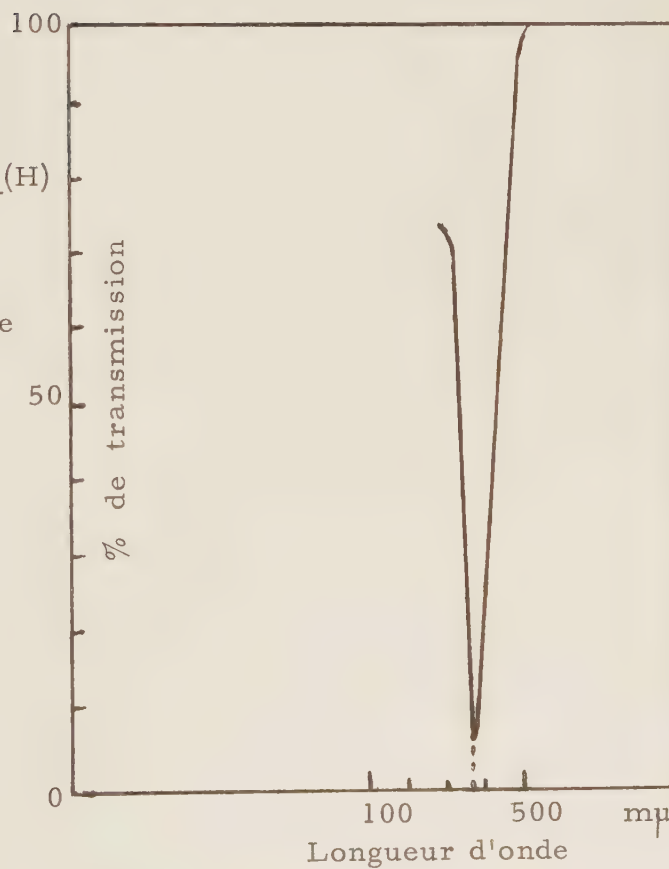
(en solution dans le chloro-
forme).



SPECTRE ULTRA-VIOLET (H)

Dinitro-2,4 phénylhydrazone
de la méthyl-2 hexène-1
one-3.

(en solution dans le chloro-
forme).





INDEX BIBLIOGRAPHIQUE.

- 1 - I.G. FARBEN, D.B.P., 1930, n° 557.249
Chem.Abstr., 1933, 27, 304.
- 2 - H.L. RILEY, J.F. MORLEY et N.A.C. FRIEND,
J.chem.Soc., 1932, p. 1875-2342.
- 3 - N. RABJOHN, Org.Reac., 1949, V, 331.
- 4 - A. GUILLEMONAT, Thèse Paris, 1938.
Ann.Chim., 1939, 11, 143.
- 5 - a) J. COLONGE et M. REYMERMIER, Bull.Soc.chim., 1955, 22, 1531.
C.R.Acad.Sci., 1953, 237, 266.
b) M. REYMERMIER, Thèse Lyon 1955.
- 6 - P. DUFAY, Thèse Paris 1953.
- 7 - S. ARTIN, L.U. MOULDS et H.C. RILEY, J.chem.Soc., 1935, p. 901.
- 8 - H.C. EMELEUS, H.L. RILEY, Proc.Roy.Soc., 1933, 140 A, 378.
- 9 - G. EDGAR et G. CALINGAERT, J.amer.chem.Soc., 1929, 51, 1483.
- 10 - G.S. HIERS et ADAMS, J.amer.chem.Soc., 1926, 48, 2392.
- 11 - H.A. SMITH et J. BORN, J.amer.chem.Soc., 1944, 66, 1494.
- 12 - C.R. NOLLER, Org.Synth., 15, 64-65.
- 13 - E.R. BLOUT, J. FRIED, R.C. ELDERFIELD,
J.org.Chem., 1943, 8, 41.
- 14 - Ch. RIVIERE, Ann.Chim., 1946, 12, 175.
- 15 - K.M. SUVOROVA et S.Z. SHEININA, Zh.obshch.Khim.,
1957, 27, 138-141 ; Chem.Abstr., 1957, 51, 12864 e.
- 16 - H.A. BRUSON et J.W. EASTES, J.amer.chem.Soc., 1937, 59, 2013.
- 17 - a) M. GUERBET, C.R.Acad.Sci., 1901, 133, 1221.
b) L. BOUVEAULT et G. BLANC, C.R.Acad.Sci., 1903, 137, 328.

- c) A. SKITA, Ber., 1915, 48, 1492.
- d) W. IPATJEW, Ber., 1912, 45, 3220.
- 18 - H. NORMANT, C.R.Acad.Sci., 1955, 240, 314.
- 19 - Y. ARMAND, Thèse Grenoble 1963.
- 20 - a) N. ZELINSKY, Chem.Zbl., 1908, 2, 1854.
- b) LEVINA et MIKURSKA, J.biol.Chem., 84, 573-579.
- c) BUESEKEN, Rec.Trav.chim.Pays-Bas, 1935, 54, 659.
- d) MORGAN HARDY, J.S. Chim.Ind., 1932, 51
- 21 - G.A.R. KON et R.P. LINSTED, J.chem.Soc., 1932, p. 2458.
- 22 - a) J. COLONGE et J. VARAGNAT, Bull.Soc.chim., 1961, 28, 1125.
- b) J. VARAGNAT, Thèse Lyon 1960.
- 23 - A.N. PUDOVIK et B.E. IVANOV, Zh.obshch.Khim., 1956, 26, 2771
Chem.Abstr., 1957, 51, 7309 d.
- 24 - R. de BOISSET de TORSIAC, Thèse Clermont-Ferrand 1962.
- 25 - R. PUMMERER et W. REINDEL, Ber., 1933, 66, 335.
- 26 - (E.J. REIST et I.G. JUNG, J.org.Chem., 1960, 25, 1673.
(R.B. BAKER
- 27 - A.A. PETROV, J.gen.Chem.(U.R.S.S.), 1943, 13, 481.
Chem.Abstr., 1944, 38, 3248.
- 28 - A.N. PUDOVIK et S.G. DENILANOVA, Zh.obshch.Khim,
1957, 27, 2363 ; Chem.Abstr., 1958, 52, 7145 a.
- 29 - SEMENIUK et JENKINS, J.am.pharm.Assoc.Sci.Ed., 1948, 37, 1948.
- 30 - N.G. GAYLORD, et E.I. BECKER, J.org.Chem., 1950, 15, 305.
- 31 - G.T. GMITTER et F.L. BENTON, J.amer.chem.Soc.,
1950, 72, 4587.
- 32 - R.W. FREEDMAN et E.I. BECKER, J.org.Chem., 1951, 16, 1701.
- 33 - J. HILLYER et J.T. EDMONDS, U.S., 1952, N° 2.583.426 ;
Chem.Abstr., 1952, 46, 8669 g.
- 34 - M.S. KHARASCH et O. REINMUTH, Grignard Reactions of non
metallic substances, 1954, p. 976 - Prentice-Hall, Inc. Ed.
- 35 - ROTHMAN et E.I. BECKER, résultats non publiés, cités par
N.G. GAYLORD et E.I. BECKER, Chem.Revs., 1951, 49, 413.
- 36 - (M. TIFFENEAU et P. WEILL, C.R.Acad.Sci., 1937, 205, 54.
(B. TCHOUBAR

- 37 - M. TIFFENEAU et B. TCHOUBAR, C. R. Acad. Sci., 1938, 207, 918.
- 38 - M. TIFFENEAU et P. WEILL, C. R. Acad. Sci., 1937, 205, 144.
- 39 - Y. DEUX, C. R. Acad. Sci., 1940, 211, 441.
- 40 - P. BEDOS et A. RUYER, C. R. Acad. Sci., 1925, 189, 962.
- 41 - J. RITTER, K. L. RUSSEL, J. amer. chem. Soc., 1936, 58, 291.
- 42 - D. L. COTTLE, W. C. HOLLYDAY, J. org. Chem., 1947, 12, 510.
- 43 - B. A. ARBUSOV, J. gen. chem. (U. R. S. S.), 1939, 9, 255.
Chem. Abstr., 1939, 33, 6280.
- 44 - OU KIUN HOUE, C. R. Acad. Sci., 1939, 208, 528.
- 45 - J. D. ROBERTS et W. G. JOUNG, J. amer. Chem. Soc., 1945, 67, 148.
- 46 - C. F. H. ALLEN, J. amer. chem. Soc., 1930, 52, 2955.
- 47 - G. T. MORGAN et D. V. HARDY, Chem. Industry, 1933, 52, 518.
- 48 - M. HAUSERMANN, Helv. chim. Acta, 1951, 34, 1482.
- 49 - OU KIUN HOUE, Ann. Chim., 1940, 13, 175.
- 50 - Ch. GLACET, Bull. Soc. chim., 1951, p. 187.
- 51 - E. A. BRAUDE et E. R. H. JONES, J. chem. Soc., 1945, p. 498.
- 52 - L. F. M. FIESER et S. RAJAGOLAPAN, J. amer. chem. Soc.,
1952, 74, 5397.
- 53 - M. BOUIS, Bull. Soc. chim., 1927, 41, 1160.
Ann. Chim., 1928, 9, 402.
- 54 - Ch. PREVOST, Ann. Chim., 1928, 10, 147 ; Thèse Paris 1928.
- 55 - R. DELABY, Bull. Soc. chim., 1936, 5, 2375.
- 56 - L. GREDY, Bull. Soc. chim., 1936, 3, 1093.
- 57 - F. R. MAYO et C. WALLING, Chem. Revs., 1940, 27, 399.
- 58 - W. C. JOUNG, S. WINSTEIN et H. L. GOERING, J. amer. chem. Soc.,
1951, 73, 1958.
- 59 - J. MATHIEU et ALLAIS, Principes de Synthèses organiques 1957 ;
Cahier de Synth. Org., 1960, VI, 224.
- 60 - P. de MAYO, Molecular Rearrangements, 1963, p. 27
- 61 - A. D. CHINAVEA et M. I. USHAKOV, J. gen. Chem. (U. R. S. S.),
1941, 11, 355 ; Chem. Abstr., 1941, 35, 5903.
- 62 - H. SCHINZ et H. L. SIMON, Helv. chim. Acta, 1945, 28, 775.
- 63 - H. A. BRUSON, W. EASTES, J. amer. chem. Soc., 1937, 59, 2013.

- 64 - P.G. STEVENS, J. amer. chem. Soc., 1935, 57, 1112.
- 65 - a) J. COLONGE et R. DAVID, Bull. Soc. chim., 1958, 25, 279.
b) R. DAVID, Thèse Lyon 1959.
- 66 - W.C. JOUNG et J.F. LANE, J. amer. chem. Soc., 1937, 59, 2051.
- 67 - W.C. JOUNG et J.F. LANE, J. amer. chem. Soc., 1938, 60, 847.
- 68 - J. LEE - Jubile - Vol. Emil. Barell, 1946, p. 264 ;
Chem. Abstr., 1947, 41, 6252 f.
- 69 - H. HART et O.E. CURTIS, J. amer. chem. Soc., 1957, 79, 933.
- 70 - Sir J. SIMONSEN, D.H.R. BARTON, The Terpenes, 1961, III, 178.
- 71 - A.E. BRADFIELDS, A.R. PENFOLD et J. SIMONSEN, J. chem. Soc., 1935, p. 309.
- 72 - P.C. GUHA, et S.C. BHATTACHARYYA, J. Ind. Chem. Soc., 1944, 21, 261-280 ; Chem. Abstr., 1946, 40, 5036.
- 73 - T. TSUKAMOTO et E. ICHIBASCHI, J. pharm. Soc. Japan, 1928, 48, 416 ; Chem. Abstr., 1928, 22, 3405.
- 74 - V. PAOLINI et L. DIVIZIA, Atti. Accad. nazion. Lincei, R. C. Cl. Sci. fis. mat. nat., 1914, 23 II, 226 ; Chem. Abstr., 1915, 9, 1325.
- 75 - V. HERONT, V. JAROLINN et J. PLIVA, Chem. Listy, 1956, 50, 1271-6 ; Chem. Abstr., 1957, 51, 296 c.
- 76 - I.C. NIGANN et L. LEVI, Canad. J. Chem., 1962, 40, 2083.
Chem. Abstr., 1963, 58, 407.
- 77 - S.C. BHATTACHARYYA, Science et Culture, 1947, 13, 158-209 ;
Chem. Abstr., 1949, 43, 5382.
- 78 - T. HASSELSTROM, J. amer. chem. Soc., 1931, 58, 1097.
- 79 - Ed. COREY, S.W. CHOW et R.A. SCHERRER, J. amer. chem. Soc., 1959, 81, 6305.
- 80 - S. RAMASWAMI, S.K. RAMASWAMI, et S.C. BHATTACHARYYA, J. org. Chem., 1962, 27, 2791.
- 81 - A. BHATI, J. org. Chem., 1962, 27, 2135.
- 82 - G. OURISSON, Bull. Soc. chim., 1955, 22, 895.
- 83 - a) G. BRIEGER, Tetrahedron Letters, 1963, 30, 2123.
b) G. BRIEGER, Tetrahedron Letters, 1963, 28, 1949.
- 84 - J.L. SIMONSEN, Sci. J. Roy. Coll. Sci., 1934, 4, 60-70 ;
Chem. Abstr., 1934, 28, 5428.
- 85 - E.J. COREY, S.W. CHOW et R.A. SCHERRER, J. amer. chem. Soc., 1957, 79, 5773.

- 86 - E.J. COREY, R. HARTMANN et P.A. VATAKENCHERRY,
J.amer.chem.Soc., 1962, 84, 2611.
- 87 - S.C. BHATTACHARYYA, J.Ind.Chem.Soc., 1944, p. 333-337.
Chem.Abstr., 1947, 41, 426.
- 88 - J.W. BRUHL, Ber., 1904, 37, 746.
- 89 - O. ASCHAN, Ber., 1894, 27, 1439.
- 90 - T.M. LOWRY, J.chem.Soc., 1923, p. 1867.
- 91 - F.W. SEMMLER, Ber., 1910, 43, 1724.
- 92 - F.W. SEMMLER et B. ZAAR, Ber., 1910, 43, 1891.
- 93 - E.J. COREY, M. OHNO , S.W. CHOW et R.A. SCHERRER,
J.amer.chem.Soc., 1959, 81, 6305.
-



TABLE DES MATIERES.

	Page
<u>INTRODUCTION</u>	1
<u>PREMIERE PARTIE</u>	
Etude de quelques méthodes de préparation d'alcools α -éthyléniques primaires α -méthylés.	3
<u>CHAPITRE I</u> - Oxydation par SeO_2 .	4
- A - Partie théorique	5
- B - Partie expérimentale	9
- C - Etude spectrale infra-rouge.	26
<u>CHAPITRE II</u> - Condensations de magnésiens sur le bromo-1 alcoxy-4 méthyl-3 butène-2.	29
- A - Partie théorique	30
- B - Partie expérimentale.	33
<u>CHAPITRE III</u> - Condensations de magnésiens sur l'époxy-3, 4 méthyl-3 butène-1	45
- A - Partie théorique	46
- B - Partie expérimentale	52
- C - Etude spectrale infra-rouge.	60
<u>CHAPITRE IV</u> - Transposition allylpropénylique d'alcoylvinylcarbinols.	63
- A - Partie théorique	64
- B - Partie expérimentale	69
CONCLUSIONS DE LA PREMIERE PARTIE.	81

DEUXIEME PARTIE.

Synthèse d'un alcool sesquiterpénique, isomère allylique de l' α -santalol.	83
- A - Partie théorique	84
- B - Partie expérimentale	90
- C - Résonance Magnétique Nucléaire	98
- D - Etude spectrale infra-rouge.	99
CONCLUSIONS GENERALES	101
SPECTRES INFRA-ROUGES	103
SPECTRES de R. M. N.	118
SPECTRES ULTRA-VIOLETS	124
INDEX BIBLIOGRAPHIQUE.	127

DEUXIEME THESE

Propositions données par la Faculté :

"REGLE DE L'OCTANT ET SES APPLICATIONS".

Vu :

Les Membres du Jury :

J. COLONGE
J. DREUX
G. DESCOTES

Vu et approuvé :

Le Doyen de la Faculté des Sciences :

Jean BRACONNIER.

Vu et accordé le permis d'imprimer :

Lyon, le 2 Octobre 1964

Le Recteur,
Président du Conseil de l'Université :

P. LOUIS

L M D

99, Av. de Saxe, LYON

Dépôt Légal - Octobre 1964

